SCANNED 62 of 152

Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND, 5. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. SEPTEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 163 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Paulik, F., L. Erdey und S. Gál, Derivatographische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen. Mit 8 Textabbildungen 321

Gottschalk, G., und P. Dehmel, Statistik in der chemischen Analyse. IV. Auswertung photometrischer Eichmessungen bei Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes 330

Singh, B., and G. P. Kashyap, Iodine Monochloride as Volumetric Reagent. II. Determination by Sodium Acetate Method 338

Abd El Raheem, A. A., and A. M. Amin, Eriochrome Blue S.E. as Indicator in Chelatometric Titrations 340

Püschel, R., E. Lassner und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. II. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Wolframat mit Bleilösung 344

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part VII. Gravimetric Determination of Uranium with Phenyl Glycine-o-Carboxylic Acid 349

Grubitsch, H., und B. R. Nilsen, Zur Titration des Mangans mit amperometrischer Endpunktsanzeige 353

Szekeres, L., und M. Zergényi-Balásfalvy, Über die arsenometrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-ionen 359

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Derivatographische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen

Von
F. Paulik, L. Erdey und S. Gál

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1958)

Die Destillation wird zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen sowohl in bezug auf ihre technologischen und physikalischen Eigenschaften als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung hauptsächlich von den technischen Laboratorien der Steinöl-, Lösungsmittel- und Lackindustrie herangezogen, besonders in den Fällen, in denen die üblichen, rasch durchführbaren Messungen der physikalischen Eigenschaften (wie Refraktion, spezifisches Gewicht, Siedepunkt) nicht zum erwünschten Ziele führen. Die Destillation läßt sich jedoch in ihrer klassischen Form nicht anwenden, wenn nur geringe Mengen an Versuchssubstanzen zur Verfügung stehen, da das Problem der Mikrodestillation durch die alleinige Verkleinerung der Destillationseinrichtung um Größenordnungen nicht gelöst werden kann.

Die derivatographische Mikrodestillationsmethode, über welche F. Paulik, J. Paulik u. L. Erdey[1b] vor kurzem berichteten, beruht auf ganz neuen Grundlagen. Nach dieser Methode erfolgt die Messung der Gleichgewichtstemperatur des Flüssigkeit-Dampfsystems mit Hilfe eines Thermoelements von kleiner Wärmekapazität, während die Messung der Menge der entweichenden Dämpfe indirekt, gravimetrisch geschieht. Im Interesse des zwischen der Flüssigkeits- und Dampfphase sich ausbildenden Gleichgewichtes, bzw. um die Überhitzung oder die Kondensation der Dämpfe zu verhindern, dient zur Aufheizung des Flüssigkeitsgemisches eine doppelte Heizeinrichtung. Der Apparat mißt außer der Gewichtsänderung der Flüssigkeit auch die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung, d. h. bestimmt auch die derivierte Kurve der thermogravimetrischen Kurve, was die richtige Auswertung der Meßergebnisse in hohem Maße erleichtert. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich die Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation mit Stoffmengen von 1—0,5 g genau durchführen, also mit dem hundertsten oder tausendsten Teil der bei den klassischen Destillationsmethoden üblichen Flüssigkeitsmengen. Die Methode stellt daher auf diesem Gebiete ein Mikroverfahren dar.

Um die praktische Anwendungsmöglichkeit der Methode zu prüfen, führten wir die derivatographische Untersuchung von mehreren binären und ternären Flüssigkeitsgemischen durch. Wir arbeiteten mit Flüssigkeitsgemischen bekannter Zusammensetzung, deren Destillationsverhältnisse ebenfalls bekannt waren. Auf diese Art waren wir in der Lage, unsere Meßergebnisse durch theoretische Berechnungen und graphische Darstellung leicht kontrollieren zu können. In der vorliegenden Arbeit soll über die erhaltenen Versuchsergebnisse berichtet werden.

Experimenteller Teil

Über die Konstruktion und Funktion des Derivatographen sowie über die Durchführung der Messungen berichteten wir schon in einer früheren Mitteilung[1a] ausführlich. Hinzuzufügen ist, daß wir in den zu besprechenden Versuchen stets mit Substanzmengen von je 1 g arbeiteten, wobei die Geschwindigkeit der Aufheizung stets etwa 1—2° C/min betrug.

Sowohl die Gewichtsänderung (TG) der Flüssigkeitsgemische, als auch die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG) und die Gleichgewichtstemperatur der entweichenden Dämpfe (T) wurden vom Apparat gleichzeitig gemessen, wie dies aus dem Original eines Thermogramms (Abb. 1, S. 323) der derivatographischen Untersuchung eines Benzol—Äthanol—Wasser-Gemisches deutlich hervorgeht. Da die Änderungen als Funktionen der Zeit registriert wurden, stellten wir in Abb. 2 (S. 324) zum Vergleich auch die TG- und DTG-Kurven als Funktion der Gleichgewichtstemperatur (T) (ausgezogene Linien) neben den als Funktion der Zeit registrierten Kurven (gestrichelte Linien) dar.

Die Abb. 3—6 (S. 324 bis 326) enthalten die Versuchsergebnisse der binären Gemische von Aceton—Wasser, Äthanol—Wasser, Aceton—Äthanol und Wasser—n-Butanol, Abb. 7 (S. 326) enthält die des ternären Gemisches von Benzol—Äthanol—Wasser. Die verschiedenen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile sind auf den Abbildungen genau angegeben. Die TG- und DTG-Kurven sind als Funktionen der Gleichgewichtstemperatur gezeichnet.

In Kenntnis des Diagramms Siedepunkt-Zusammensetzung des untersuchten Flüssigkeitsgemisches wurde der betreffende Destillationsvorgang in kleine Teilvorgänge zerlegt und berechnet, wie sich in einem idealen Falle die Zusammensetzung und daraus gefolgert das Gewicht der Flüssigkeit als Funktion der Gleichgewichtstemperatur ändern müßte. Die derart durch Berechnung bestimmten TG-Kurven stellten wir in den Abb. 3—7 mit Strichellinien neben den gemessenen dar.

Wir versuchten außerdem auf Grund der erhaltenen Thermogramme die Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeitsgemische zu berechnen. Vom Erreichen der Temperatur des Gleichgewichtssiedepunktes an — also von jener Temperatur an, bei welcher die TG-Kurve zum erstenmal eine maximale Gewichtsänderung zeigt — bestimmten wir innerhalb genügend kleiner Temperaturintervalle auf Grund der TG-Kurve die Menge der entweichenden Dämpfe. Gleichzeitig suchten wir auf Grund des Siedepunkt-Zusammensetzungsdiagramms die zu den mittleren Temperaturen der vorerwähnten kleinen Temperaturintervalle gehörenden Gleichgewichtszusammensetzungen der Dämpfe aus. Von Wärmegrad zu Wärmegrad fortschreitend bestimmten wir so die Menge der mit den Dämpfen entweichenden einzelnen Komponenten. Durch Summierung dieser einzelnen Daten konnten wir schließlich mit Näherungsrechnung die Zusammensetzung der Flüssigkeit bestimmen. Die Ergebnisse unserer Berechnungen sind bei den entsprechenden Kurven überall neben den ursprünglichen Zusammensetzungsdaten angegeben.

Der detaillierte Gang einer dieser Berechnungen und deren Daten sind in Tab. 2 (S. 328) zusammengestellt.

Abb. 8 (S. 328) enthält die Ergebnisse unserer derivatographischen Untersuchung eines Flugzeugbenzins. Neben den als Funktion der Zeit (Strichellinie) und als Funktion der Dampfraumtemperatur (durchgezogene Linie) dargestellten DTG- und TG-Kurven ist auch die Destillationskurve des Benzins (Strichpunktlinie) angegeben, die mit Hilfe des internationalen Normverfahrens (A.S.T.M.) ermittelt wurde.

Versuchsergebnisse

Schon aus der einfachen Betrachtung der Kurvenformen ergeben sich wichtige Folgerungen. Es läßt sich nämlich feststellen, *daß man auf*

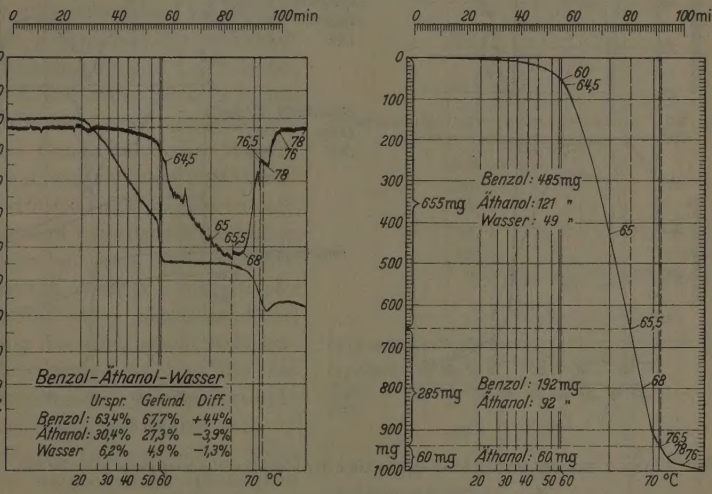


Abb. 1. Thermogramme von Benzol—Äthanol—Wasser-Gemischen. (Die Derivatogramme sind originalgetreu wiedergegeben)

Grund des Verlaufs der T-, TG- und DTG-Kurven sowie der Knickpunkte und der „charakteristischen Temperaturen" der Kurven dem ganzen Destillationsvorgang folgen kann.

Dementsprechend bezeugt das ursprüngliche Thermogramm (Abb. 1) eines Gemisches von Benzol—Äthanol—Wasser, daß die T-Kurve der kleinsten Temperaturänderung des Dampfraumes getreu folgt. Die Tatsache z. B., daß sich die Temperatur des Dampfraumes während der Destillation mit der Zeit rasch erhöht, wenn sich die Zusammensetzung der Dämpfe in großem Maße ändert und konstant bleibt, wenn längere Zeit hindurch ein Dampf von gleicher Zusammensetzung aus dem System entweicht, kommt in den Richtungsänderungen des Verlaufs der T-Kurve, und in indirekter Weise selbstverständlich auch in der Ungleichmäßigkeit der vertikalen Temperatureinteilung des Thermogramms klar

zum Ausdruck. Auf denselben Grund ist auch die Abweichung der als Funktion der Zeit (Strichellinie) und der als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) dargestellten TG- und DTG-Kurven der Abb. 2 und 8 zurückzuführen.

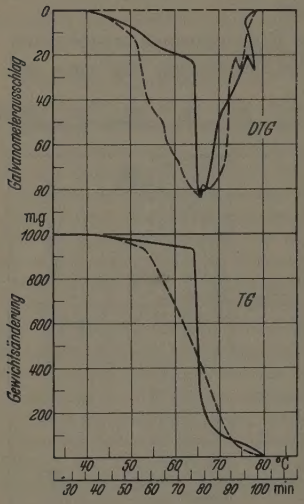


Abb. 2

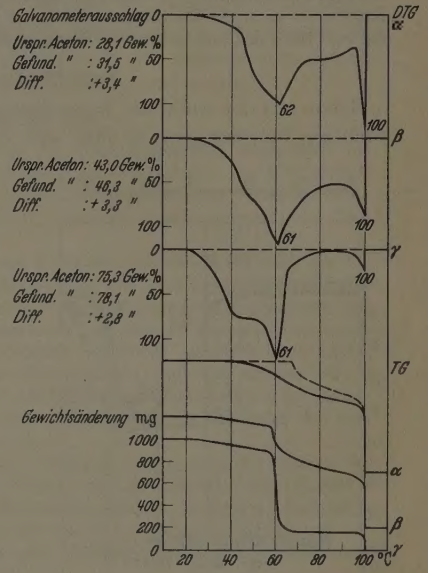


Abb. 3

Abb. 2. TG- und DTG-Kurven als Funktion der Gleichgewichtstemperatur bzw. der Zeit

Abb. 3. TG- und DTG-Kurven von Aceton—Wasser

Die in verschiedenen Verhältnissen hergestellten Gemische von Aceton und Wasser (Abb. 3), welche hinsichtlich Siedepunkt bzw. Tension voneinander stark abweichen, fangen, wie dies aus den Maxima der DTG-Kurven festzustellen ist, bei 61—62° C zu sieden an. Die aus dem Destillationsgefäß entweichenden Dämpfe sind anfangs in bezug auf Aceton sehr reich, später jedoch ärmer, während die Gleichgewichtstemperatur des Flüssigkeit-Dampfsystems sich stets erhöht. Schließlich bleibt Reinwasser (DTG: 100° C) zurück und zwar im Falle eines Gemisches, das ursprünglich weniger Aceton enthält (α), mehr, und bei dem ursprünglich acetonreicheren Gemisch (γ) weniger. Sehr ähnlich ist die Situation auch bei den Gemischen von Äthanol und Wasser (Abb. 4). Im Laufe der Destillation von Gemischen von Aceton und Äthanol (Abb. 5), die nahezu denselben Tensionswert besitzen, erfolgt dagegen die Entmischung der

SCANNED

Komponenten nicht in so großem Maße, und nur im Falle eines acetonarmen Gemisches (α) bleibt eine größere Äthanolmenge (DTG: 78° C) zurück. Die ersten Maxima (62—67—69° C) der DTG-Kurven bezeichnen auch hier den Beginn des Siedens der Gemische.

Etwas verwickelter ist der Destillationsverlauf von Wasser und n-Butanol, die sich miteinander nur zum Teil mischen (Abb. 6, S. 326). Es ist bekannt, daß bei der Destillation eines solchen Gemisches, dessen Wassergehalt sich zwischen ungefähr 25 und 90 Gewichtsprozent bewegt, aus dem heterogenen System so lange ein etwa 42,5 Gewichtsprozent Wasser enthaltender Dampf ohne merkliche Änderung der Gleichgewichtstemperatur entweicht, bis die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit in den oben erwähnten Grenzen bleibt. Sollte die ursprüngliche Flüssigkeit mehr Wasser als 42,5 Gewichtsprozent enthalten, dann bleibt Wasser (β,γ), im entgegengesetzten Fall n-Butanol zurück, wie dies auch in unseren Versuchen (α) beobachtet worden ist.

Eine besondere Situation liegt im Falle des Dreistoffgemisches Benzol—Äthanol—Wasser vor. Es ist bekannt, daß aus einem

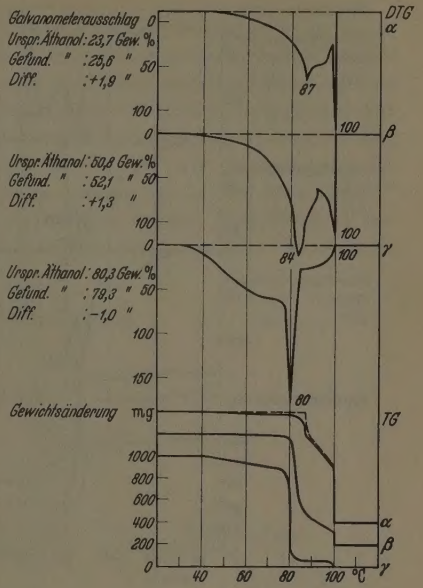


Abb. 4

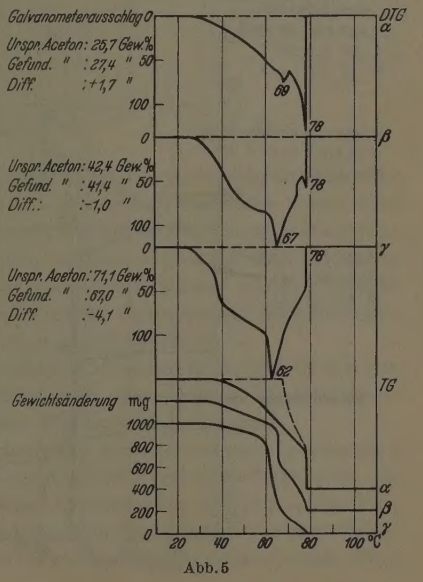


Abb. 5

Abb. 4. TG- und DTG-Kurven von Äthanol—Wasser

Abb. 5. TG- und DTG-Kurven von Aceton—Äthanol

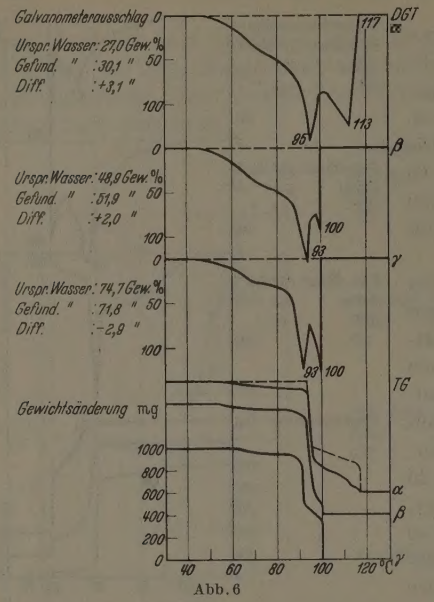


Abb. 6

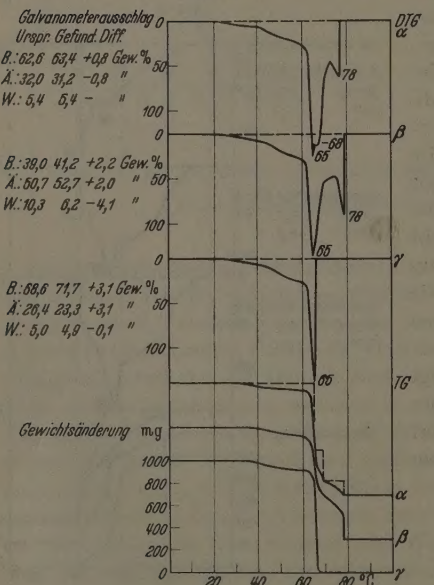


Abb. 7

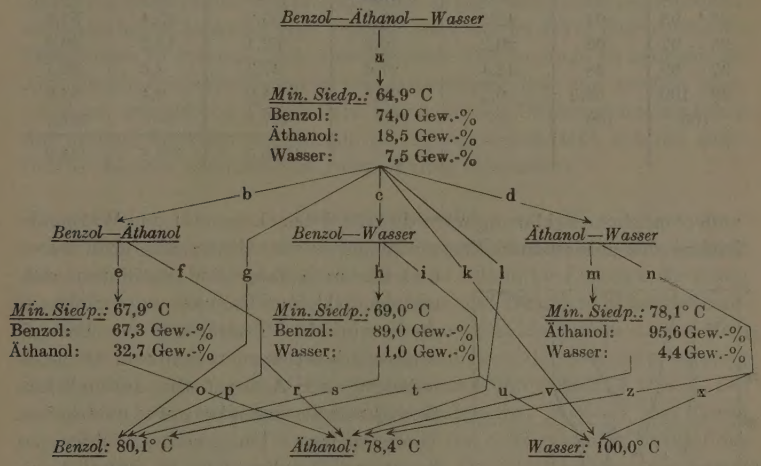
Gemisch beliebiger Zusammensetzung so lange Dämpfe von gleichbleibender Zusammensetzung bei dem minimalen Siedepunkt von 64,9° C entweichen, bis eine oder manchmal auch zwei Komponenten vollständig verzehrt sind. Abhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung der Flüssigkeit bleibt demnach entweder ein Bestandteil allein zurück, oder eines der drei möglichen binären Gemische, welches sich dann im weiteren auf die schon bekannte Weise verhält, wie dies das Schema der Tab. 1 darstellt. Dieses Schema zeigt, daß unabhängig von der Zusammensetzung dieses Dreistoffgemisches auf Grund der aufeinander folgenden Siedepunktstemperaturen und Thermogramme auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches gefolgert werden kann. Die Reihenfolge der Siedepunktstemperaturen läßt nämlich in den meisten Fällen den Verlauf eines bestimmten Destillationsvorganges vermuten. Sollte jedoch in bezug auf die Zusammensetzung ein Zweifel auftauchen, dann kann

Abb. 6. TG- und DTG-Kurven von Wasser—n-Butanol

Abb. 7. TG- und DTG-Kurven von Benzol—Äthanol—Wasser

man das untersuchte Gemisch mit einer bekannten Menge einer der Komponenten versetzen und dadurch den Destillationsvorgang in eine andere Richtung verschieben. Auf diese Art ist mit Sicherheit auf die ursprüngliche Zusammensetzung zu schließen. Der Weg des Destillationsvorganges war in dem oben erwähnten ersten Fall (Abb. 1) und bei der Untersuchung des ersten Gemisches (α) der Abb. 7 „a → b → e → o", während sich im dritten Fall (γ) „a → b → e" und im zweiten (β) „a → d → m → (v?)" oder „a → l" ergaben. Die letzterwähnten beiden Möglichkeiten bedeuten hinsichtlich der Zusammensetzung keinen großen Unterschied.

Tabelle 1



Zur richtigen Funktion des Apparates ist es erwünscht, daß die entweichenden Dämpfe an der Wand des Destillationsgefäßes weder eine Überhitzung, noch eine Kondensation erleiden. *Zwischen der Flüssigkeits- und Dampfphase soll sich vielmehr ein ideales Gleichgewicht ausbilden, Diese Gleichgewichtstemperatur soll man genau messen können.* Sowohl unsere Versuchsergebnisse, als auch unsere theoretischen Berechnungen zeigen, daß diese Voraussetzungen praktisch erfüllt sind.

Wie z. B. aus den Abb. 3—7 ersichtlich ist, stimmen die auf Grund der Siedepunkt-Zusammensetzungsdiagramme berechneten (gestrichelten) und die gemessenen (ausgezogenen) TG-Kurven gut überein.

Größere Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen TG-Kurven fanden wir bloß in den Gebieten vor dem Siedepunkt. Es konnte angenommen werden, daß mit Erhöhung der Temperatur das Verdunsten und teilweise Diffundieren der Flüssigkeit schon vor dem Siedepunkt zu kleineren oder größeren Gewichtsverlusten führen würde. Eine

Tabelle 2. *Äthanol—Wasser* (23,7:76,3 Gew.-%)

Temperatur-änderung	Mittlere Temperatur	Zusammensetzung der entweichenden Dämpfe laut Diagramm Siedepunkt-Zusammensetzung		Gewichts-änderung laut der TG-Kurve	Menge der entweichenden Dämpfe	
		Äthanol	Wasser		Äthanol	Wasser
°C	°C	Gew.-%		mg	mg	mg
20— 87	87	64,8	35,2	153,7	99,6	54,1
87— 89	88	61,8	38,2	79,0	48,8	30,2
89— 91	90	55,6	44,4	55,0	30,0	25,0
91— 93	92	49,8	50,2	66,5	33,1	33,4
93— 95	94	42,5	57,7	55,0	23,4	31,6
95— 97	96	29,2	70,8	52,1	15,2	36,9
97— 99	98	12,4	87,6	37,3	4,6	32,7
99—100	99,5	0,5	99,5	84,0	0,4	83,6
100	100	—	100	417,4	—	417,4
				1000,0	255,1	744,9

andere mögliche Erklärung wäre, daß die Wärmekapazität und Wärmeableitung des gebrauchten Thermoelementes verhältnismäßig groß waren und die zu Anfang der Destillation entstandenen kleinen Dampfmengen nicht auf die erwünschte Temperatur des Dampfraumes erhitzt werden konnten. Dadurch indizierte der Apparat die anfänglichen Gewichtsänderungen bei etwas niedrigeren Temperaturen. Um diesen Fehler zu beseitigen, werden wir in Zukunft zu unseren Untersuchungen ein Thermoelement von kleinerem Durchmesser anwenden.

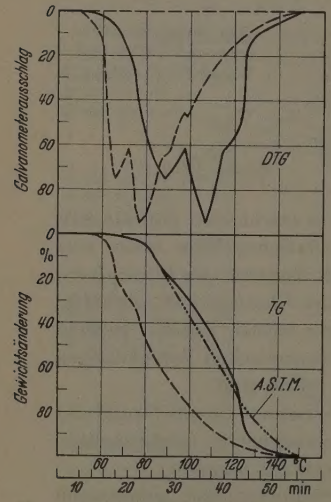


Abb. 8. Derivatographische Untersuchung eines Flugzeugbenzins

Die richtige Funktion des Apparates geht vielleicht am besten aus den Ergebnissen der Berechnung hervor, die wir im Zusammenhang mit der Bestimmung der ursprünglichen Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeitsgemische durchgeführt haben (siehe Abb. 3—7). Zwischen den ursprünglichen und auf Grund der Thermogramme bzw. Siedepunkt-Zusammensetzungsdiagramme berechneten Zusammensetzungen zeigt sich durchschnittlich eine Abweichung von nur $\pm$ 2,2%, was in diesem Fall als befriedigend zu erachten ist.

Mit der Untersuchung binärer Flüssigkeitsgemische wünschen wir unsere Methode bloß zu kontrollieren. Im Falle von Dreistoffgemischen dagegen kann die Methode sehr gute Dienste leisten, wie dies aus unseren mit dem Gemisch von Benzol—Äthanol—Wasser durchgeführten Versuchen festzustellen ist. Zur Klärung der Destillationsverhältnisse von Systemen vieler Komponenten können unserer Meinung nach besonders die die Geschwindigkeit der Destillation anzeigenden DTG-Kurven noch zahlreiche und wertvolle Daten liefern, wie dies auch unsere bisherigen mit Steinölen durchgeführten Versuche zeigen (Abb. 8). Während die mit Hilfe des internationalen Normverfahrens (A.S.T.M.) durchgeführte Untersuchung des Flugzeugbenzins über die feineren Einzelheiten des Destillationsverlaufes keine Auskunft gibt, erkennt man aus der DTG-Kurve, daß die Destillation in mehrere, sich überdeckende Teilvorgänge zu zerlegen ist. Zur Destillationsuntersuchung von ätherischen Ölen und solchen kostspieligen organischen Präparaten, von denen zu Untersuchungszwecken nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, läßt sich die angeführte Methode ebenfalls mit gutem Erfolg anwenden.

Zusammenfassung

Zur Kontrolle unserer derivatographischen Mikrodestillationsmethode führten wir mit Flüssigkeitsgemischen von bekannter Zusammensetzung Versuche aus. Im Laufe der mit binären und ternären Flüssigkeitsgemischen durchgeführten Versuche stellten wir fest, daß dieses auf der Messung der Gewichtsänderung und Geschwindigkeit der Gewichtsänderung des Gemisches beruhende Mikroverfahren rasch und verläßlich war. — Die automatisch registrierten thermogravimetrischen Kurven und deren derivierte Kurven geben ein getreues Bild von dem gesamten Verlauf der Destillation, und in solchen Fällen, wo die Destillationsdaten des untersuchten Gemisches bekannt sind, läßt sich auch die ursprüngliche Zusammensetzung des Gemisches bestimmen. Die Methode ist vor allem bei den Destillationsuntersuchungen von Flüssigkeitsgemischen mit mehr als zwei Bestandteilen (Steinöl und dessen Derivate) und von solchen organischen Verbindungen (ätherischen Öle) zu empfehlen, von denen nur geringe Mengen zu Untersuchungszwecken zur Verfügung stehen.

Literatur

[1] Paulik, F., J. Paulik u. L. Erdey: a) diese Z. **160**, 241 (1958); b) diese Z. **160**, 321 (1958).

F. Paulik, Prof. Dr. L. Erdey u. S. Gál, Budapest XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Osram-Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung, Berlin

Statistik in der chemischen Analyse. IV*

Auswertung photometrischer Eichmessungen bei Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Von
G. Gottschalk und P. Dehmel

(Eingegangen am 23. Mai 1958)

1. Einleitung

In einer vorausgegangenen Arbeit[5] wurde die Möglichkeit einer objektiven statistischen Prüfung des Zahlenmaterials von Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes aufgezeigt. Wird das Idealgesetz auf Grund dieser Prüfung als erfüllt gefunden, so kann für das untersuchte photometrische Verfahren ein konstanter Extinktionskoeffizient ε bzw. eine Verfahrenskonstante ω angegeben werden. Im folgenden wird die rechnerische Ermittlung von ε bzw. ω, und der Standardabweichung s_e eingehend behandelt. Auch auf die Bedeutung der Blindwerte wird eingegangen.

2. Grundlagen der Auswertung

Bei der Auswertung gravimetrischer und titrimetrischer Modellanalysen ist wegen des linearen Zusammenhanges zwischen Konzentration oder Menge an Stoff und Meßgröße ein Minimumsansatz unter der Voraussetzung einer für einen mehr oder minder großen Konzentrationsbereich geltenden absoluten Standardabweichung gerechtfertigt und auch theoretisch zu begründen (Bürettenfehler, Wägefehler u. a. m.)[3].

Bei photometrischen Verfahren sind die Verhältnisse wegen des logarithmischen Zusammenhanges zwischen c und D bzw. A komplizierter. Sofern nur Gerätefehler (Konstante ΔD bzw. ΔA) für die Standardabweichung s_e verantwortlich sind, kann ein für einen c-Bereich konstanter s_e-Wert nicht erwartet werden. Der Fehler einer photometrischen Bestimmungsmethode ist aber selten allein durch den apparativen Fehler bestimmt, da weitere Fehlerursachen durch Vorbehandlung, chemischen Mechanismus der Farbbildung und Farbstabilität usw. speziell in der Photometrie stark ins Gewicht fallen. Dieser zusätzliche Fehlereinfluß führt zu einer Streckung der gekrümmten (logarithmischen) Fehler-Grundkurve und damit zu einer Annäherung an die Verhältnisse in der Gravimetrie und Titrimetrie.

---

* III. Mitteilung: diese Z. **163**, 273 (1958).

Eine eingehende theoretische Untersuchung des Einflusses verschiedener Fehlergrößen auf den Gesamtfehler photometrischer Verfahren wurde kürzlich von J. AGTERDENBOS[1] publiziert. Bei Geräten mit stufenweiser Kompensation von Extinktionswerten und auch bei differentialphotometrischer Meßmethodik ist die Streckung besonders stark, da man nur mit Teilbereichen der logarithmischen Fehler-Grundkurve zu rechnen hat. Beim Eppendorf-Photometer, das mit Extinktionsstufen von 0,250 (Erhöhte Verstärkung 1,000) arbeitet, hat z. B. die E-Teilung im Bereich 0,000—0,250 fast linearen Charakter, da das maximale Teilungsverhältnis (0,25—0,24): (0,01—0,00) nurmehr 1:1,75 beträgt.

Es hat sich in der Praxis bei der Auswertung photometrischer Eichmessungen gezeigt, daß der bereits bei der Gravimetrie und Titrimetrie verwendete Minimumsansatz auch hier den wahren Verhältnissen zumeist am besten gerecht wird.

$$\sum_1^n v_c^2 = \sum_1^n (c - b)^2 = \text{Minimum} \tag{1}$$

b ist die „vorgegebene" Konzentration, während c die „wiedergefundene" Konzentration beschreibt.

$$c = [\omega] \cdot E = \frac{1}{[\varepsilon]} \cdot \frac{E}{d} = b + v_c, \tag{2}$$

wobei $E = E_x - E_B$ (bzw. bei inhomogenen Blindwerten $E = E_x - E_B$) (siehe Mitteilung III[5]).

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Minimumsansatz (1) einen Kompromiß zwischen den verschiedenen Möglichkeiten von Ansätzen darstellt. In vielen Fällen lassen sich Ansätze finden, die für die Daten einer Eichreihe kleinere Fehler ergeben; doch sind solche Ansätze nicht so allgemein wie (1) anwendbar.

3. Berechnung der Verfahrenskonstanten

Eine erprobte Art der Durchführung von Eichmessungen ist bereits in der vorangegangenen Arbeit III behandelt worden[5]. Aus (1) und (2) folgt unmittelbar:

$$[\omega] = \frac{1}{[\varepsilon] \cdot d} = \frac{\sum_1^n b \cdot E}{\sum_1^n E^2} = \frac{\sum_1^n \omega \cdot E^2}{\sum_1^n E^2}. \tag{3}$$

$$\omega = \text{Einzelwert} = \frac{E}{b}.$$

Man erkennt, daß $[\omega]$ einem Mittelwert der einzelnen Verfahrenskonstanten entspricht, der mit einem „Gewicht" $\gamma = E^2$ (proportional b^2) errechnet wird.

Im Falle des bereits in der Arbeit III[5] behandelten Beispieles der extraktiven photometrischen Co-Bestimmung von 1,0—0,2 μ Mol Co je 1 ml Keton als $[Co(SCN)_3]^-$ mit dem Eppendorf-Photometer ($d = 2{,}000$ cm) findet man:

$$\sum_1^n b \cdot E = 15{,}08\,44\,20 \quad \text{und} \quad \sum_1^n E^2 = 25{,}85\,70\,71\,48$$

$$[\omega] = 0{,}58\,33\,77\ \mu\,\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}\ (d = 2{,}000\ \text{cm})$$
$$[\varepsilon] = 0{,}85\,70\,79\ \text{cm}^2 \cdot \mu\,\text{Mol}^{-1}.$$

4. Abweichungen

Die Standardabweichung s_c der (durch die Ausgleichsrechnung) ermittelten c-Werte folgt aus (1) zu:

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum_1^n v_c^2}{f}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n b^2 - [\omega] \cdot \sum_1^n b \cdot E}{n-1}}. \tag{4}$$

Die Größe von s_c ist von der jeweiligen Größe von d (= Schichtdicke der Küvette) abhängig.

Die mittlere quadratische Abweichung $\bar{s}([\omega])$ der Verfahrenskonstanten $[\omega]$ ist gegeben zu:

$$\bar{s}([\omega]) = \frac{s_c}{\sqrt{\sum_1^n E^2}} \quad \text{bzw.} \quad \bar{s}([\varepsilon]) = [\varepsilon] \cdot \frac{\bar{s}([\omega])}{[\omega]}. \tag{5}$$

Für das Co-Beispiel findet man:

$$n = 20;\ \sum_1^{20} v_c^2 = 96\,19 \cdot 10^{-8}$$

$$s_c = \pm\ 0{,}0022_5\ \mu\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

sowie $\bar{s}([\omega]) = \pm\ 0{,}00\,04\,42\ \mu\,\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
bzw. $\bar{s}([\text{s}]) = \pm\ 0{,}00\,06\,50\ \text{cm}^2 \cdot \mu\,\text{Mol}^{-1}$.

Somit sind anzugeben:

$$[\omega] = (0{,}58\,338 \pm 0{,}00\,044)\ \mu\,\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3} \pm 0{,}076\ \text{Rel}\ \%$$
$$[\varepsilon] = (0{,}85\,708 \pm 0{,}00\,065)\ \text{cm}^2 \cdot \mu\,\text{Mol}^{-1} \pm 0{,}076\ \text{Rel}\ \%.$$

5. Blindwerte

J. Agterdenbos zeigte kürzlich[2] in einer theoretischen Studie über die Möglichkeiten der Ermittlung und Berücksichtigung von Blindwerten bei photometrischen Bestimmungen, daß unter den zahlreichen vorgeschlagenen Arbeitsverfahren letztlich nur zwei in eine engere Wahl kommen sollten.

a) Probelösungen werden gegen Blindlösungen als Vergleich gemessen, wobei man unmittelbar die „wahre" Extinktion erhält.

b) Probelösungen und Blindlösungen werden gesondert gegen einen Standard (H_2O bzw. Extraktionsmittel) als Vergleich gemessen. Der Mittelwert E_B von n (homogenen) Blindmessungen wird von dem einzelnen Meßwert E_x der Proben in Abzug gebracht.

Bis auf wenige Ausnahmen sollte das Verfahren b) angewendet werden, das nicht nur den Vorteil eines festen Bezugspunktes besitzt, sondern auch eine Beurteilung der Homogenität der Blindwerte zuläßt, wobei zusätzliche Fehlerquellen aufgedeckt und eliminiert werden können.

Als Ursache der Blindwerte kommen vorzugsweise in Betracht:

1. Photometrierbare Verunreinigungen der verwendeten Reagentien und Zusätze sowie aus den verwendeten Geräten.

2. Photometrierbare Eigenfärbungen der verwendeten Reagentien und Zusätze.

3. Photometrierbare Eigenfärbungen von Fremdionen.

Bei der 1. Ursache sind die Blindwerte oder Blindwertanteile durch Spurengehalte an der zu bestimmenden Substanz in Reagentien, Zusätzen und Geräten bedingt. Bei praktischen Analysen ist zu beachten, daß eine zumeist notwendige Vorbehandlung der Probe (Auflösung, Aufschluß, Trennoperationen, Eindampfen usw.) gegenüber dem Grundverfahren vergrößerte Blindwerte zur Folge haben kann. Prinzipiell lassen sich Blindwerte dieser 1. Ursache durch eine geeignete Vorreinigung der notwendigen chemischen Substanzen und durch die Verwendung resistenterer Arbeitsgeräte verkleinern oder sogar vollständig ausschalten. Man wird jedoch nur in Sonderfällen — z. B. bei der Erfassung extrem kleiner Mengen — zu solchen Maßnahmen greifen, da der Zeit- und Arbeitsaufwand im allgemeinen sehr groß ist. Naturgemäß erfordern neue Reagentien, Zusätze und Arbeitsgeräte jeweils neue Blindanalysen.

Bei der 2. Ursache können verschiedene Faktoren maßgebend sein. So können bei mangelnder Monochromasie des Lichtes noch Färbungen als Blindwerte in Erscheinung treten, die von der Farbe der Farbkomponente mehr oder minder weitgehend abweichen. Da ein solcher Blindwert nicht chemisch sondern apparativ bedingt ist, kann er nur durch apparative Maßnahmen (Filterwahl u. a. m.) verkleinert oder beseitigt werden. Ein in der Praxis wichtiger und häufiger Fall ist eine Eigenfärbung des farbbildenden Reagenses. Die Fremdextinktion E_F des Reagenses ist gegeben zu:

$$E_F = \varepsilon_F \cdot d \cdot c_F. \tag{6}$$

Die jeweilige Reagenskonzentration c_F ist eine Funktion der Konzentration der zu bestimmenden Verbindung b (bzw. c).

$$c_F = b_F - Z \cdot b \qquad (7)$$

Z = stöchiometrischer Umsetzungsfaktor; b_F = vorgegebene Reagenskonzentration.

Aus der Kombination von (6) und (7) folgt unmittelbar:

$$E_F = \varepsilon_F \cdot d \cdot b_F - \varepsilon_F \cdot d \cdot Z \cdot b = E_B - \varepsilon_F \cdot d \cdot Z \cdot b. \qquad (8)$$

$E_B = \varepsilon_F \cdot d \cdot b_F$ ist die in üblicher Weise gesondert ermittelte Blindextinktion. Die gesuchte Extinktion E erhält man aus:

$$E = E_x - E_F = \varepsilon \cdot d \cdot b. \qquad (9)$$

Man wird jedoch vorteilhafter einen Wert E' ermitteln, der aus (8) und (9) folgt:

$$E' = E_x - E_B = (\varepsilon - Z \cdot \varepsilon_F) \cdot d \cdot b = \varepsilon' \cdot d \cdot b. \qquad (10)$$

Aus (10) geht eindeutig hervor, daß man auch bei photometrierbarer Eigenfärbung des Reagenses mit einer Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes rechnen kann, sofern auch für alle c_F-Werte das reine Farbreagens dieses Gesetz erfüllt und die Farbbildung stets mit einem konstanten Umsetzungsfaktor Z und praktisch vollständig erfolgt. Der Blindwert E_B kann dabei wie üblich gesondert ermittelt und als $\overline{E}_B$ von den gemessenen E_x-Werten abgezogen werden. Der durch die Eichmessungen ermittelte Extinktionskoeffizient ε' ist jedoch eine zusammengesetzte Größe. Der „wahre" Extinktionskoeffizient ε kann nur bei Kenntnis von Z und ε_F angegeben werden. Ein Sonderfall liegt bei der indirekten Photometrie vor, die auf einer Entfärbung einer vorgebildeten Farbkomponente durch die zu bestimmende Substanz beruht. In diesem Fall ist E_F mit E_x identisch und man erhält durch Modifizierung von (8):

$$E_B - E_x = \varepsilon_F \cdot Z \cdot d \cdot b = (\varepsilon - \varepsilon') \cdot d \cdot b = \varepsilon'' \cdot d \cdot b. \qquad (11)$$

Der Blindwert, der als $\overline{E}_B$ ermittelt wird, sollte in diesem Sonderfall besser mit dem übergeordneten Begriff „Grundextinktion" bezeichnet werden.

Die 3. Ursache ist ebenfalls in der Praxis sehr häufig anzutreffen. Der Blindwert zeigt dabei eine Abhängigkeit von der Fremdionenkonzentration c_F, die formal durch Beziehung (6) wiedergegeben werden kann, wobei $E_F = E_B$ zu setzen ist. Will man in diesem Fall auch weiterhin gegen Wasser oder Extraktionsmittel als Vergleich messen, so muß E_B als Funktion von c_F durch gesonderte Eichmessungen ermittelt und zudem bei praktischen Analysen c_F zusätzlich bestimmt werden. Sofern die Fremdionenfärbung das Idealgesetz gemäß (6) nicht erfüllt, muß E_B einer empirischen Eichkurve (graphische Darstellung im E_B/c_F-Diagramm) entnommen werden. Bei Metallen und Legierungen ist c_F zumeist bekannt

und man kommt bei nicht zu großen E_B-Werten ohne zusätzliche Analysen aus. Ist c_F unbekannt, so wird zweckmäßig je Einzelbestimmung eine verdoppelte Einwaage an Probe vorgenommen. Die erhaltene Lösung wird geteilt und einmal E_x und zum anderen $E_B = E_F$ gesondert bestimmt. Bei der E_F-Messung entfällt dabei die Zugabe an farbbildendem Reagens. Als Gesamtblindwert wird die Summe von E_F und der Reagentienblindwert von E_x abgezogen. Wenn die Fremdionen farbbildendes Reagens verbrauchen, kann theoretisch $E_F < 0$ sein. Dieser Effekt ist durch Probenteilung erkennbar, sodaß für Messungen in Gegenwart von Fremdionen unbedingt auf eine solche Möglichkeit geprüft werden sollte (Eichmessung). Vielfach läßt sich sodann eine Störung durch vermehrte Reagenszugabe ausschalten.

6. Verfahrenskonstante und Extinktionskoeffizient

Die Verfahrenskonstante $[\omega]$, die dem Umrechnungsfaktor $[\lambda]$ der Gravimetrie bzw. Titrimetrie entspricht, ist im Gegensatz zum Extinktionskoeffizienten $[\varepsilon]$ zusätzlich von der Schichtdicke d der Küvetten abhängig. Es ist daher für Vergleiche von Verfahren vorteilhafter, die $[\varepsilon]$-Werte zu diskutieren. Die Größe von $[\varepsilon]$ ist ein unmittelbares Maß der Empfindlichkeit eines photometrischen Verfahrens. Zur Vermeidung von extrem großen oder kleinen numerischen Werten von $[\varepsilon]$ hat sich die Angabe in der Dimension

$$\boxed{\mathrm{cm^2 \cdot \mu\,Mol^{-1}}}$$

bewährt, wodurch für $[\omega]$ die Dimension μ Mol $\cdot$ cm^{-3} folgt (d in Zentimeter anzugeben). μMol $\cdot$ cm^{-3} ist ein Konzentrationsmaß und entspricht einer Konzentration von 10^{-3} molar.

Der „molare" Extinktionskoeffizient $[\varepsilon]$ ergibt aus:

$$[\varepsilon]_m = 1000 \cdot [\varepsilon].$$

Ein Verfahren kann als umso empfindlicher eingestuft werden, je größer $[\varepsilon]$ gefunden wird. Unter genau festgelegten chemischen Bedingungen der Farberzeugung ist theoretisch die jeweilige Größe von $[\varepsilon]$ allein durch die relative Lage der Wellenlänge des Meßlichtes zu der des Lichtes des Absorptionsmaximums bestimmt. $[\varepsilon]$ erreicht einen Maximalwert im monochromatischen Licht des Absorptionsmaximums. Bei polychromatischem Licht ist $[\varepsilon]$ stets kleiner, auch wenn der Lichtschwerpunkt im Absorptionsmaximum liegt (integraler Effekt). Da praktisch neben der Wellenlänge auch die Filter- und Photozellencharakteristik von Einfluß sein kann, sind $[\varepsilon]$-Werte nur bei hochwertigen Geräten übertragbar. Es ist in jedem Fall aber sicherer $[\varepsilon]$ bzw. $[\omega]$ für jedes Gerät (auch bei gleichen Typen) durch Eichmessungen zu ermitteln und diese Werte von Zeit zu Zeit zu überprüfen.

7. Standardabweichung und Fehlerbereiche

Die aus der Ausgleichsrechnung gemäß (4) erhaltene Standardabweichung s_c umfaßt die Summe aller bei einem Verfahren auftretenden Abweichungen. So enthält s_c u. a. auch die Standardabweichung s_b der vorgelegten Menge b.

Vielfach werden bei praktischen Analysen die Substanzmengen genauer als bei den Eichmessungen vorgelegt werden können, wie z. B. durch Einwägen oder Abmessen mit Vollpipetten (die weitaus genauer als Büretten sind). Zwar lassen sich auch bei Eichmessungen die b-Mengen etwa durch Einwägen mit vernachlässigbar kleinem Fehler vorlegen; doch erscheint ein solches Vorgehen nicht vorteilhaft, da es eine beträchtliche Komplizierung der Ausgleichsrechnung zur Folge hat. Man kann den b-Fehler eliminieren.

$$\boxed{s_K = \sqrt{s_c^2 - s_b^2}} \qquad [\mu\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}] \qquad (12)$$

s_K ist als für praktische Analysen maßgebende Standardabweichung des Verfahrens anzusehen. In der Praxis sind die Unterschiede zwischen s_K und s_c zumeist sehr gering, sofern die b-Mengen mit entsprechend gewählten Büretten vorgelegt werden. Aus s_K können mit Verteilungskoeffizienten t die statistischen Fehlerbereiche T bzw. Q oder Vertrauensbereiche T bzw. $\bar{Q}$ berechnet werden, wie bereits in einer vorausgegangenen Arbeit[3] gezeigt wurde. Auch die Übertragung der Bewertungsgrößen auf praktische Analysen und die Anwendung statistischer Methoden auf praktische Fragestellungen wurde an anderer Stelle[6] ausführlich behandelt. Es bestehen dabei keine prinzipiellen Unterschiede zwischen Photometrie und Gravimetrie bzw. Titrimetrie.

Im Falle des Co-Beispieles wurde b in Form einer 0,001 m Co $(NO_3)_2$-Lösung aus einer 10 ml Bürette mit 0,02 ml Teilung vorgelegt, so daß:

$$s_b = \pm\ 0{,}01\ \text{ml} = \pm\ 0{,}00\ 10\ \mu\ \text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

und somit:

$$\boxed{s_K = \pm\ 0{,}00\ 202\ \mu\ \text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}}\ .$$

Mit $t(99) = 2{,}86$ bzw. $t(99{,}9) = 3{,}88$ (für $f = 19$) folgen als statistische Fehlerbereiche:

$T(99) = \pm\ 0{,}00\ 58\ \mu\ \text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\qquad$ $T(99{,}9) = \pm\ 0{,}00\ 78\ \mu\ \text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$Q(99) = \pm$ (0,58 bis 2,9) Rel-% $\qquad$ $Q(99{,}9) = \pm$ (0,78 bis 3,9) Rel-%.

s_c bzw. s_k ist von der jeweiligen Schichtdicke d der Küvette abhängig. Aus

$$c = \frac{E}{[\varepsilon] \cdot d}$$

folgt

$$\Delta c = \frac{\Delta E}{[\varepsilon] \cdot d} \simeq s_c.$$

Vernachlässigt man die zumeist sehr kleinen Fehler von $[\varepsilon]$ und d, so gilt:

$$\frac{s_c(1)}{s_c(2)} = \frac{d_2}{d_1}. \tag{13}$$

(13) sagt z. B. aus, daß eine Standardabweichung sowie alle weiteren Fehlergrößen halbiert werden, wenn man die Schichtdicke verdoppelt. In der Praxis sollte jedoch eine Eichmessung mit der Schichtdicke d nur in den Grenzen $0{,}5\,d$—$2\,d$ auf andere Schichtdicken übertragen werden, nachdem man durch einzelne Eichmessungen mit der neuen Schichtdicke die prinzipielle Geltung des Lambert-Beerschen Gesetzes festgestellt hat.

Nach der Schichtdicke d der Küvetten ist auch ihr Inhalt V von großer Bedeutung. Große Schichtdicke bei kleinem Volumen ermöglicht die Erfassung sehr kleiner absoluter Substanzmengen.

8. Nachweisgrenze

In der vorausgegangenen II. Mitteilung[4] wurden Vorschläge zur Definition einer Nachweisgrenze bei gravimetrischen und titrimetrischen Analysenverfahren diskutiert.

Ähnlich errechnet sich eine Nachweisgrenze bei photometrischen Verfahren aus:

$$E_N = \sqrt{2} \cdot [\varepsilon] \cdot d \cdot T\,(99{,}9)$$

bzw. (14)

$$b_N = \sqrt{2} \cdot T\,(99{,}9).$$

Werden die Blindwerte gesondert gemessen, so kann auch angesetzt werden:

$$(E_x)_N = \overline{E}_B + \sqrt{2} \cdot T_B\,(99{,}9)$$

bzw. (15)

$$b_N = \frac{(E_x)_N - \overline{E}_B}{[\varepsilon] \cdot d} = \sqrt{2} \cdot [\omega] \cdot T_B\,(99{,}9),$$

wobei $T_B\,(99{,}9) = s_B \cdot t\,(99{,}9)$.

Werden n_P praktische Analysen durchgeführt, so sind die Größen durch $\sqrt{n_P}$ zu dividieren.

Im Co-Beispiel wird gefunden:

nach (14): $b_N = 0{,}011\ \mu\text{Mol} \cdot \text{cm}^{+3}$
nach (15): $b_N = 0{,}004\ \mu\text{Mol} \cdot \text{cm}^{+3}$.

Zusammenfassung

Es wird eine bewährte Auswertungsmethode photometrischer Eichmessungen bei nachgewiesener Geltung des Lambert-Beerschen Gesetzes ausführlich behandelt. Die Ausgleichsrechnung basiert auf einem bereits in der Gravimetrie und Titrimetrie herangezogenen Minimumsansatz, der unter den zahlreichen möglichen Ansätzen den wahren Verhältnissen am

nächsten kommt und allgemein anwendbar ist. Die Ausgleichsrechnung liefert sowohl den Extinktionskoeffizienten $[\varepsilon]$ bzw. die Verfahrenskonstante $[\omega]$ als auch deren mittlere quadratische Abweichung sowie die Standardabweichung s_c des Verfahrens. Die Möglichkeiten der Ermittlung von Blindwerten und die Ursachen dieser Größen werden diskutiert. Auf statistische Fehlerbereiche und Definition einer Nachweisgrenze wird kurz eingegangen. Die angeführten Formulierungen sind in ihrer Anwendung durch praktische Beispiele erläutert.

Literatur

[1] Agterdenbos, J.: diese Z. **154**, 401 (1957). — [2] Agterdenbos, J.: diese Z. **157**, 161 (1957). — [3] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **159**, 81 (1957/58). — [4] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **160**, 161 (1958). — [5] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **163**, 273 (1958). — [6] Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln u. Tabellen d. math. Statistik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953.

Dr.-Ing. G. Gottschalk, Osram-G. m. b. H., Berlin NW 87, Hemholtzstraße 4—8

Department of Chemistry, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Iodine Monochloride as Volumetric Reagent

II. Determination by Sodium Acetate Method*

By

Balwant Singh and G. P. Kashyap

(Eingegangen am 29. April 1958)

Several authors had already used iodine monochloride solution as titrimetric reagent, as we mentioned in the first part of our publication[1], where a report was given on the use of this reagent in the determination of arsenious oxide, tartar-emetic, ascorbic acid, hydrazine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride, aminoguanidine hydrochloride, 4-phenyl semicarbazone hydrochloride, thiosemicarbazide and semicarbazide hydrochloride in presence of excess of mercuric chloride. In the present study iodine monochloride has been applied to the volumetric determination of reducing agents at p_H 6.5 to 7.5, using sodium acetate as buffer. Chloroform was used as indicator which became faintly violet at the end point due to the liberation of iodine

$$ICl + I^- = I_2 + Cl^-$$

Iodine monochloride reacts with arsenious oxide, tartar-emetic and hydrazine sulphate according to the equations mentioned earlier[1];

* Part I: See Z. analyt. Chem. **162**, 357 (1958).

hydroquinone, sodium sulphite, stannous chloride and potassium ferrocyanide react in the following manner:

$$C_6H_6O_2 + ICl = C_6H_4O_2 + I^- + Cl^- + 2\,H^+$$
$$SO_3^{2-} + ICl + H_2O = SO_4^{2-} + I^- + Cl^- + 2\,H^+$$
$$Sn^{2+} + ICl = Sn^{4+} + I^- + Cl^-$$
$$2\,Fe(CN)_6^{4-} + ICl = 2\,Fe(CN)_6^{3-} + I^- + Cl^-$$

Experimental

Iodine monochloride (0.10 N) solution was prepared and standardised as described in the previous communication[1].

A known amount of each substance was taken in a conical flask and mixed with a saturated solution containing 8 to 16 g of sodium acetate. The mixture was titrated with 0.10 N iodine monochloride solution in presence of 5 ml of chloroform as

Table 1. *Titration of the Reducing Agents with 0.01 N Iodine Monochloride Solution in Presence of Excess Sodium Acetate at p_H 6,5 to 7.5*

Reducing agent titrated	Weight of reducing agent	
	taken g	found g
As_2O_3	0.0791	0.0790
	0.1583	0.1581
$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5\,H_2O$	0.1336	0.1336
	0.3339	0.3339
$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ . .	0.0650	0.0649
	0.1627	0.1626
$C_6H_6O_2$	0.0881	0.0881
	0.1982	0.1981
Na_2SO_3	0.0877	0.0876
	0.2193	0.2193
$SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$	0.1353	0.1352
	0.3385	0.3385
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ . .	0.2112	0.2112
	0.4224	0.4224

indicator. In case of potassium ferrocyanide the visual titrations were performed at 40° C. Iodine monochloride (0.10 N) solution was added from a burette and the conical flask was stoppered and vigorously shaken during the titration. At the end-point the chloroform layer became faintly violet except in case of hydroquinone where the chloroform changed colour from yellow to orange. Some typical results are recorded in Table 1.

All chemicals used in this investigation were of guaranteed purity.

Summary

Iodine monochloride is used as volumetric reagent for the determination of arsenious oxide, tartar-emetic, hydrazine sulphate, hydroquinone, sodium sulphite, stannous chloride and potassium ferrocyanide

at p_H 6.5 to 7.5 in sodium acetate buffered solutions. Chloroform is employed as indicator. It becomes faintly violet at the end-point due to the liberation of iodine. In case of hydroquinone the chloroform layer changes its colour from yellow to orange at the end-point.

References

[1] Singh, B., G. P. Kashyap and S. S. Sahota: Z. analyt. Chem. **162**, 357 (1958).

Dr. B. Singh, D. Sc., F.R.I.C., Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

Ministry of Public Health Labs. and National Research Centre, Cairo (Egypt)

Eriochrome Blue S.E. as Indicator in Chelatometric Titrations

By

A. A. Abd El Raheem and Abdel-Aziz M. Amin

(Eingegangen am 8. Mai 1958)

Yanagisawa[3] used eriochrome blue S. E. for the first time for the photometric determination of calcium in serum. It has been also used as indicator for the titrimetric determination of calcium in milk and in blood serum[1,2], but no mention has been made for its use for the detection of the end points of EDTA titrations of other metals.

The present work describes the use of eriochrome blue S. E. (Erio S. E. for short) in the EDTA titrations of manganese, zinc, nickel, cadmium, lead and magnesium. These metals were chosen for investigation because of their importance in nonferrous alloys.

Erio S. E. is a dark lustrous powder, readily soluble in water and in ethanol. It shows acid base indicator properties, with colour transition in both the acidic and alkaline p_H ranges. At p_H 12 the colour of the indicator is dark blue with a slight red hue. Although the presence of the red hue makes it somewhat difficult to locate the end point of EDTA titrations of metals, the addition of a green component overcomes this difficulty. At p_H 10 the red hue becomes so slight that no screening agent is required. However, the use of acid green G as a screening agent in the present work gave sharp end points where the colour changes from red to clear blue.

Sensitivity of Detection of Cations

The sensitivity of detection of the end points of EDTA titrations of metals using Erio S. E. as indicator was determined by mixing equal volumes of 0.01 molar solution of the metal salt under test and 0.01 molar EDTA solution, the p_H of the solution mixture was adjusted to 10 by the

addition of a buffer; 1 microdrop (0.03 ml) of the metal-EDTA solution was added to 1 microdrop of indicator solution on the spot plate, mixed with a clean platinum wire and the resulting colour of the mixture was reported. In all cases a clear blue colour was obtained, except in the case of cobalt where a rose colour was developed, which was irreversible. A microdrop of the metal salt solution under test was then added to the same spot and any change in colour was reported. These tests were repeated by proceeding from a solution of a known concentration of the metal ion (10 μg/ml). Solutions having lower concentrations were prepared by progressive dilution and tested in the same manner. A blank experiment was always carried out for comparison. By this means the detection limits of cations were estimated and the corresponding concentration limits were computed.

Table 1. *Sensitivity Limits of Cations with Erio S. E.*

Cation	Colour	Identification limit μg	Dilution limit
Zinc	pink	0.015	$1:2 \cdot 10^6$
Cadmium	pink	0.015	$1:2 \cdot 10^6$
Cobalt	rose	(irreversible colour)	
Nickel	violet	0.06	$1:5 \cdot 10^5$
Manganese	red	0.01	$1:3 \cdot 10^6$
Copper	violet	0.14	$1:2 \cdot 10^6$
Lead	pink	0.02	$1:3 \cdot 10^6$
Magnesium	red	0.01	$1:3 \cdot 10^6$

The results in Table 1 show that the indicator is particularly suitable for the detection of the end points of EDTA titrations of the cations zinc, cadmium, manganese and lead, less sensitive in the cases of nickel and copper and not suitable for cobalt.

Determination of Cations

Reagents

Metal Salt Solutions: Prepare 0.01 M solution of the various metals from analytical grade reagents. Standardise these solutions against EDTA using eriochrome black T or murexide as indicator according to the usual procedures for the determination of the appropriate cation.

Buffer Solution: Dissolve 13.5 g of ammonium chloride in water, add 88 ml of concentrated aqueous ammonia and dilute with water to 250 ml.

EDTA Solution (0.01 M): Dissolve 3.722 g of the reagent grade disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate in water; dilute to one liter with bidistilled water.

Solid Indicator Mixture: 0.1 g of Erio S. E. and 0.04 g of acid green G are mixed with 10 g of analytical grade sodium chloride and finely ground in an agate mortar.

Liquid Indicator: Dissolve 0.1 g of Erio S. E. in a mixture of 50 ml of 95% ethanol and 50 ml of bidistilled water.

Other Reagents: Tartaric acid, or Rochelle salt, ascorbic acid, murexide, and eriochrome black T.

All glass vessels were well steamed and washed with bidistilled water before use.

Procedures

Determination of Magnesium, Zinc, Cadmium or Nickel: Transfer a suitable volume of the solution to be titrated into a 50 ml conical flask, add 1 ml of the buffer solution and a few mg of the indicator mixture until the solution becomes clearly coloured red or pink. In case of determination of nickel dilute with about 10 ml of water. Titrate with 0.01 EDTA until the colour changes to clear blue. 1 ml of the titrant corresponds to 243.2 μg of Mg, 653.8 μg of Zn, 1124.1 μg of Cd, or 586.9 μg of Ni.

Determination of Lead: Add to the lead solution a few crystals of tartaric acid or Rochelle salt and shake the mixture, add about 1 ml of the buffer solution or more if necessary until the solution becomes clear, add the solid indicator solution and proceed as in the determination of magnesium.

1 ml of 0.01 M EDTA corresponds to 2072.1 μg of lead.

Determination of Manganese: Add to the manganese solution a few crystals of ascorbic acid and tartaric acid or Rochelle salt, add the buffer solution and the solid indicator mixture as before and titrate with EDTA solution.

1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 549.4 μg of Mn.

Results and Remarks

The results given in Table 2A show the slight differences between the amounts of zinc taken and found, as well as the calculated volumes of EDTA required and practically consumed in the titrations. These data are those of representative samples of a large number of determinations, which the calculated standard deviation was found to be 7.0 μg and therefore, the probable error is 4.6 μg when 0.01 M EDTA solution was used.

Similar data are shown in Table 2B—F for the determination of cadmium, magnesium, lead, nickel and manganese. The standard deviations and probable errors of determination of these metals are 8.5 μg and 5.2 μg for cadmium; 3.1 μg and 2.0 μg for magnesium; 17.5 μg and 11.7 μg for lead; 11.4 μg and 7.6 μg for nickel; and 7.3 μg and 4.9 μg for manganese.

The end points of titrations of zinc, cadmium, magnesium, lead and manganese were very sharp and easily detected. The colour of the nickel ions interferes slightly in the detection of the end point, moreover the equilibrium was attained slowly especially a few drops before the end point was reached when the titration was performed on cold; titrations of nickel were best performed at 80° C to get results of better accuracy.

Trying to apply this indicator for the determination of copper by EDTA titration, a colour change from violet to blue occurs only when the calculated amount of EDTA solution was very much exceeded. The rose colour produced on the addition of the indicator to the cobalt salt solutions was irreversible even on the addition of a large excess of EDTA.

Table 2. *Determination of Cations*

mg of metal			ml of 0.01 M EDTA solution		
present	found	difference	calculated	consumed	difference
		A Zinc			
0.294	0.288	0.006	0.45	0.44	0.01
0.438	0.455	0.017	0.67	0.68	0.01
0.785	0.795	0.010	1.20	1.22	0.02
2.304	2.295	0.009	3.52	3.51	0.01
4.413	4.419	0.006	6.75	6.72	0.03
5.817	5.817	0.000	8.90	8.90	0.00
		B Cadmium			
0.877	0.877	0.000	0.62	0.62	0.00
1.371	1.371	0.000	1.22	1.22	0.00
1.641	1.652	0.011	1.46	1.47	0.01
1.776	1.754	0.022	1.58	1.56	0.02
3.889	3.912	0.023	3.46	3.48	0.02
6.272	6.251	0.021	5.58	5.56	0.02
		C Magnesium			
0.243	0.241	0.002	1.00	0.99	0.01
0.292	0.286	0.006	1.20	1.18	0.02
0.365	0.370	0.005	1.50	1.52	0.02
0.851	0.849	0.002	3.50	3.49	0.01
1.702	1.702	0.000	7.00	7.00	0.00
2.432	2.432	0.000	10.00	10.00	0.00
		D Lead			
1.119	1.140	0.021	0.54	0.55	0.01
3.011	3.011	0.000	1.46	1.46	0.00
7.459	7.438	0.021	3.60	3.59	0.01
22.170	22.129	0.041	10.70	10.68	0.02
28.594	28.636	0.042	13.80	13.82	0.02
		E Nickel			
0.141	0.147	0.006	0.24	0.25	0.01
0.440	0.446	0.006	0.75	0.76	0.01
0.768	0.756	0.012	1.31	1.29	0.02
2.348	2.365	0.017	4.00	4.03	0.03
4.753	4.772	0.019	8.10	8.13	0.03
11.738	11.738	0.000	20.0	20.0	0.0
		F Manganese			
0.176	0.170	0.006	0.32	0.31	0.01
0.549	0.549	0.000	1.00	1.00	0.00
1.016	1.021	0.005	1.86	1.87	0.01
2.296	2.307	0.011	4.20	4.22	0.02
4.394	4.389	0.005	8.00	7.99	0.01
5.768	5.780	0.012	10.50	10.52	0.02

It is therefore concluded that Erio S. E. is a suitable indicator in EDTA titrations of zinc, cadmium, magnesium, lead, nickel and manganese, while it is not suitable for the detection of the end points of EDTA titrations of copper or cobalt.

Summary

The use of eriochrome blue S. E. as a metal indicator for the EDTA titrations of zinc, cadmium, magnesium, lead, nickel and manganese is described. Spot tests for the determination of the sensitivity limits of dectection of the end points are given.

References

[1] Abd El Raheem, A. A.: Nederl. Milk en Zuiveltigdschr. **11**, 122 (1957); diese Z. **162**, 450 (1958). — [2] Flaschka, H., A. A. Abd El Raheem and F. Sadek: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **310**, 97 (1958). — [3] Yanagisawa, F.: J. Biochemistry (Tokyo) **42**, 3 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 372 (1956).

Dr. A. A. Abd El Raheem, Ministry of Public Health Laboratories, Magles El Omma Post, Cairo (Egypt)

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee A.-G., Reutte/Tirol

Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen

II. Endpunktsbestimmung bei der Titration von Wolframat mit Bleilösung*

Von

R. Püschel, ** **E. Lassner**** und **R. Scharf******

(Eingegangen am 27. Mai 1958)

Die Verwendung von Bleimaßlösung zur Titration von Wolframat wurde bereits vielfach untersucht und mehrere Arbeitsmethoden wurden entwickelt und mitgeteilt.

All diese Verfahren entbehren jedoch nicht gewisser Unzulänglichkeiten, die sie als Routinemethoden ungeeignet erscheinen lassen: Die Rücktitration eines zugegebenen Bleiüberschusses mit Molybdatmaßlösung erfordert äußere Indikation mittels Tannin[1,4]. Potentiometrische

---

* I. Mitteilung: diese Z. **163**, 104 (1958).

** Dipl. Ing. Dr. techn. Richard Püschel, dzt. 509, Darlington Apts., Charleston, South Carolina, (USA).

*** Dipl. Ing. Dr. techn. Erik Lassner und Reinhold Scharf, Metallwerk Plansee A.-G., Reutte/Tirol.

Endpunktsanzeige[3,5] gestattet zwar eine direkte Titration, erfordert aber einigen instrumentellen Aufwand. Bei Verwendung von Adsorptionsindicatoren[3,7] ist der Farbumschlag im Endpunkt sehr schwer erkennbar.

In der vorangegangenen Mitteilung[6] berichteten wir über die erfolgreiche Verwendung von Metallindicatoren zur Endpunktsanzeige der Titration von Molybdat mit Bleilösung. Es war naheliegend, die Übertragbarkeit der dabei entwickelten Arbeitsweise auf die Bestimmung von Wolframat zu untersuchen, zumal sich aus der Verwendung von Metallindicatoren bei der Molybdatbestimmung große Vorteile ergaben.

Die Fällung von Wolframat mit Blei erfolgt analog der des Molybdats bei p_H 6. In bezug auf die Eignung zur Endpunktsanzeige bei der Wolframattitration haben wir die Farbstoffe *PAN[1-(2-Pyridylazo-)-2-naphthol]; PAR [Pyridyl-(2-azo-4-)-resorcin]* und *Xylenolorange [3,3'-Bis (N,N'-di-carboxymethyl-aminomethyl)-o-kresolsulfonphthalein]* geprüft, über die schon in der I. Mitteilung[6] berichtet worden ist.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen erweist sich nur PAR von eigentlichem Wert. Xylenolorange ergibt mit Wolframat im betreffenden p_H-Bereich eine Färbung und scheidet daher von vornherein aus. Die Verwendung des Indicatorsystems PAN-CuÄDTA bringt gegenüber bekannten Methoden keinen wesentlichen Fortschritt, soll aber doch kurz diskutiert werden.

PAN-CuÄDTA. PAN selbst ergibt mit Bleiionen in schwach saurem Medium nur eine sehr schwache Färbung, so daß zur Anzeige von freien Bleiionen von Flaschka u. Abdine[2] die Verwendung des Indicatorsystems PAN-CuÄDTA vorgeschlagen worden ist. Freies Blei verdrängt Kupfer aus seinem ÄDTA-Komplex, welches mit dem Farbstoff reagiert und wobei ein ungemein scharfer Farbwechsel von Gelb nach Rot eintritt.

Bei der Anzeige des Endpunktes der Wolframattitration mit Blei erwies sich die Menge an zugesetztem CuÄDTA-Komplex noch kritischer als bei der Molybdatbestimmung[6].

Gibt man mehr als 1—2 Tropfen 0,01 m CuÄDTA-Lösung zu, so führt dies bereits bei Zugabe der ersten Bleitropfen zur *irreversiblen* Rotfärbung des PAN-Indicators. Der Grund hierfür liegt in der relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Bleiwolframat. Ein geringer Bleiüberschuß bleibt daher genügend lange Zeit in Ionenform erhalten, um aus dem ÄDTA-Komplex hinreichende Mengen an Kupfer zu verdrängen und den Indicator zu blockieren.

Aus demselben Grunde ist es auch notwendig, die Zugabe von Bleimaßlösung sehr langsam, Tropfen für Tropfen, vorzunehmen. Allerdings wird eine größere Titriergeschwindigkeit durch den bereits bei der Molybdattitration angewandten Kunstgriff ermöglicht, die Lösung bis zum

beginnenden Ausflocken des Niederschlages zu titrieren, erst dann PAN und CuÄDTA zuzusetzen und hierauf die Titration bis zum Farbumschlag zu Ende zu führen.

Im Gegensatz zu Molybdat lassen sich bei Verwendung von PAN-CuÄDTA Wolframatmengen unter 10 mg W nicht titrieren, der Indicator „schleppt" während der Titration und es kann kein definierter Farbumschlag beobachtet werden.

Gegenwart von Essigsäure-Acetat, Citrat u. dgl. erhöht das Löslichkeitsprodukt des Bleiwolframats derart, daß der Indicator irreversibel gerötet wird. Daher können diese Stoffe nicht zum Puffern der Lösung herangezogen werden.

Endpunktsindikation mit PAR*

Bei Verwendung von PAR treten keine wesentlichen Komplikationen auf, eine Blockierung des Indicators ist nicht möglich.

Es ist bemerkenswert, daß dieser Indicator die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Bleiwolframat sichtbar werden läßt: Beim Einbringen bereits des ersten Bleitropfens wechselt die Farbe schlagartig von Gelb nach Rot. In der Siedehitze geht die Rotfärbung binnen 1—2 sec allmählich wieder in reines Gelb über. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder Bleizugabe, bis die Lösung im Endpunkt rot *bleibt*. Es finden demnach zwei simultane Reaktionen statt, nämlich die sehr rasch verlaufende Umsetzung von Bleiion mit dem Indicatoranion:

$$\underset{}{Pb^{2+}} + \underset{\text{gelb}}{PAR^{2-}} \rightarrow \underset{\text{rot}}{PbPAR} \qquad \text{(a)}$$

und die wesentlich langsamere Bildung des Bleiwolframats, bei der auch das durch (a) an den Indicator gebundene Blei verbraucht und die Lösung wieder gelb wird:

$$\underset{\text{rot}}{PbPAR} + WO_4^{2-} \rightarrow \underline{PbWO_4} + \underset{\text{gelb}}{PAR^{2-}}. \qquad \text{(b)}$$

Die richtige p_H-Einstellung ist von wesentlicher Bedeutung für den Titrationsverlauf und das Ergebnis. Man kann so verfahren, daß man den p_H-Wert der Lösung während der Titration mehrmals prüft und nötigenfalls durch tropfenweise Zugabe von verdünntem Ammoniak korrigiert. Diese Arbeitsweise ist aber zeitraubend und sehr lästig. Pufferung mit Acetat- oder Citration ist aus den oben erwähnten Gründen unzulässig. Dagegen hat sich in vielen Versuchen Urotropin (Hexamethylentetramin) als sehr geeigneter Puffer erwiesen. Nicht nur, daß

* Das Dinatriumsalz ist seit kurzem unter der Bestell-Nr. 7533 bei der Firma E. Merck, Darmstadt, erhältlich.

dieser Puffer keine Störungen verursacht, auch das Hin- und Herpendeln des Indicators unterbleibt während der Titration und tritt erst knapp vor Erreichen des Endpunktes auf, gewissermaßen als „Vorsignal". Die Güte des Endpunktes selbst wird durch Hexamathylentetramin nicht beeinträchtigt.

Es ist wesentlich, die zu titrierende Lösung während der gesamten Titration siedend zu erhalten und gut zu rühren. Die Verwendung eines heizbaren Magnetrührers bietet dabei große Vorteile.

Die Titriergeschwindigkeit soll 1 Tropfen Bleimaßlösung in 1—2 sec nicht übersteigen. Titriert man rascher, läuft man Gefahr, infolge von Okklusion Fehlergebnisse zu erhalten. Aus demselben Grunde ist es ratsam, in verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Ein wesentlicher Vorteil von PAR ist, daß sich dieser Farbstoff auch zur Indikation im Halbmikrobereich (1—10 mg Wolfram) eignet, vorausgesetzt, daß die Konzentration der Lösung nicht unter 2 mg W/100 ml liegt. Bei Verwendung von 0,005 m Bleilösung ist die Titriergeschwindigkeit im Vergleich zur Makrotitration geringer (1 Tropfen in 4 sec) und ist durch die vorübergehende Rötung des Indicators nach oben begrenzt. Der Endpunkt kann aber auch hier auf einen Tropfen Maßlösung genau erkannt werden.

Lösungen und Reagentien

0,05 m Bleinitratlösung, 0,005 m Bleinitratlösung, 0,01 m CuÄDTA-Lösung, PAN und PAR-Indicatorlösung vgl.[6].

Etwa 0,05 m Wolframatlösung wurde hergestellt durch Auflösen von Natriumwolframat (p. a.) in destilliertem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumhydroxyd. Die Gehaltsermittlung wurde durch Fällung des Wolframs als Quecksilberwolframat und nachheriges Verglühen zu WO_3 durchgeführt.

0,005 m Wolframatlösung wurde durch Verdünnen obiger Lösung mit destilliertem Wasser erhalten.

Arbeitsvorschrift

Indikation mit PAN-CuÄDTA. Man bringt die wolframhaltige Lösung auf ein Volumen von 100—200 ml und stellt unter Verwendung von Spezialindicatorpapier auf p_H 6 ein. Sodann erhitzt man zum Sieden, setzt einen Tropfen Kupferkomplexonatlösung und 3—5 Tropfen PAN-Lösung zu und titriert — am besten unter Verwendung eines heizbaren magnetischen Rührwerkes — tropfenweise bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot. Während der Titration ist der p_H-Wert der Lösung zu prüfen und gegebenenfalls zu korrigieren, weiterhin ist die Lösung siedend zu erhalten.

Indikation mit PAR. Man bringt die Wolframatlösung auf ein Volumen von 100—200 ml und stellt nach Zusatz von etwa 1 g festem Hexamethylentetramin mittels sehr verdünnter Salpetersäure auf p_H 4—5 ein (Indicatorpapier). Nun erhitzt man die Lösung zum Sieden, wobei sich der p_H-Wert automatisch auf 6—6,5 einstellt. Nach Zugabe von 5 Tropfen PAR-Lösung titriert man die siedende Lösung bis zur *bleibenden* Rotfärbung.

Berechnung: 1 ml 0,05 m Bleinitratlösung = 9,146 mg W = 11,52 mg WO_3.

Ergebnisse

In den Tab. 1—3 wird ein Auszug der nach den Arbeitsvorschriften erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Tabelle 1. *Titriermittel 0,05 m Bleinitratlösung, Indikation mit PAN-CuÄDTA*

mg W geg.	mg W gef.	mg W Diff.	mg W geg.	mg W gef.	mg W Diff.
5,0	5,0	0,0	20,0	20,1	+ 0,1
11,0	10,8	— 0,2	25,0	25,0	0,0
11,0	10,9	— 0,1	30,0	29,3	— 0,7
18,0	17,6	— 0,4	35,0	34,6	—0,4
20,0	20,4	+ 0,4	40,0	39,7	— 0,3

Tabelle 2. *Titriermittel 0,05 m Bleinitratlösung, Indikation mit PAR*

mg W geg.	mg W gef.	mg W Diff.	mg W geg.	mg W gef.	mg W Diff.
9,3	9,3	0,0	46,4	46,4	0,0
18,6	18,5	— 0,1	55,6	55,8	+ 0,2
18,6	18,6	0,0	55,6	55,4	— 0,2
18,6	18,6	0,0	69,6	69,2	— 0,4
27,9	27,8	— 0,1	74,2	73,9	— 0,3
37,2	37,2	0,0	83,3	82,9	— 0,4

Tabelle 3. *Titriermittel 0,005 m Bleinitratlösung, Indikation mit PAR*

mg W geg.	mg W gef.	mg W Diff.
1,86	1,83	— 0,03
2,78	2,79	+ 0,01
4,64	4,63	— 0,01
6,49	6,46	— 0,03
7,42	7,40	— 0,02

Aus den Tabellen geht hervor, daß im Mittel bei PAR nicht mit größerem Fehler als dem durch den letzten Tropfen verursachten zu rechnen ist (1 Tropfen = 0,03 ml 0,05 m Pb-Lösung = 0,28 mg W). Der absolute Fehler beträgt im Durchschnitt je nach verwendeter Maßlösung $\pm$ 0,3 mg W, bzw. $\pm$ 0,02 mg W.

Störungen. Hier verweisen wir auf das bereits im ersten Teil der Arbeit[6] Mitgeteilte, welches hier in gleicher Weise gültig ist.

Zusammenfassung

Die Verwendung von Metallindicatoren zur Endpunktsbestimmung der Fällungstitration von Wolframat mit Bleimaßlösung wird untersucht. Das Indicatorsystem PAN-CuÄDTA erweist sich als für praktische Zwecke nur bedingt brauchbar, da der Indicator leicht blockiert wird. Mit Hilfe von PAR werden jedoch ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Die Titration wird in urotropingepuffertem Medium bei p_H 6—6,5 im Makro- und Halbmikromaßstab durchgeführt. Wolframmengen von 10—80 mg werden mit 0,05 m Bleinitratlösung mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,15 mg W, Wolframmengen von 2—10 mg mit 0,005 m Bleinitrat-

lösung mit einem mittleren Fehler von $\pm 0{,}02$ mg W titriert. Molybdän und Schwermetalle, sowie Acetat und Citrat stören die Bestimmung.

Danksagung. Herrn Doz. Dr. PŘIBIL (Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag, ČSR) und Herrn Dr. P. WEHBER (E-Werk Weserthal GmbH., Hameln) sei auch hier für die freundliche Überlassung von Sonderdrucken und Indicatormustern herzlichst gedankt.

Literatur

[1] FIORENTINO, G.: Giorn. Chim. ind. appl. **3**, 56 (1921); vgl. diese Z. **62**, 362 (1923). — [2] FLASCHKA, H., u. H. ABDINE: Chemist-Analyst **45**, 2, 58 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957); **156**, 357 (1957) — [3] GRUBITSCH, H., u. K. KLUGE: Private Mitteilung, Diplomarbeit K. KLUGE, T. H. GRAZ (1956). — [4] LAVERS, H.: Proc. Austral. Inst. Univ. Met. No. **43**, 143 (1921). — [5] NODA, I.: J. electrochem. Assoc. Japan **8**, 10 (1940). — [6] PÜSCHEL, R., E. LASSNER u. R. SCHARF: diese Z. **163**, 104 (1958). — [7] RAICHINSTEIN, Z., u. N. KOROBOW: Diese Z. **104**, 192 (1936).

Dipl.-Ing. Dr. techn. E. LASSNER, Metallwerk Plansee A.-G.,
Reutte, Tirol (Österreich)

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part VII*

Gravimetric Determination of Uranium with Phenyl Glycine-o-Carboxylic Acid

By
SACHINDRA KUMAR DATTA

(Eingegangen am 9. Mai 1958)

Phenyl glycine-o-carboxylic acid found use as an analytical reagent for thorium[2] and zirconium[1]. A procedure for the gravimetric determination of uranium has been described in the present communication. Uranium-(VI) does not show any change with this acid, but when it is reduced to uranium(IV), a greenish-white precipitate appears on adding this reagent in presence of ammonium acetate in the cold. The precipitate is unstable at high temperature or on keeping, as was observed by its rapid change in colour. It was soluble in mineral acids when added in excess and decomposed slowly in presence of ammonia or caustic alkalis. The precipitate does not possess a definite formula and, hence, should be ignited to U_3O_8 and weighed. Separation of uranium from thorium and zirconium and their co-determination have also been possible with this reagent.

* Part VI: See Z. analyt. Chem. **159**, 241 (1957/58).

Experimental

Reagents and Chemicals

Phenyl glycine-o-carboxylic acid was prepared as before[1] and a 3% solution was used for precipitation, which was freshly prepared when required.

Stock solution of uranium(VI) sulfate and other metals were prepared from the A. R. quality salts and estimated by standard methods.

A 2% ammonium sulfate solution was also prepared.

A JONES reductor was prepared for the reduction of uranyl solution[5]. The reductor was washed with four or five 30 ml portions of sulfuric acid (1:19). The uranyl sulfate solution containing about 20 mg of uranium per ml in sulfuric acid (1:19), was drawn through the amalgam of the reductor at the rate of 15 ml per minute several times. The column was then washed with five 30 ml portions of sulfuric acid (1:19) and then with water. The washings and the solution were mixed together. The reduced uranyl solution, which contained quadrivalent and trivalent uranium, was aerated with a rapid stream of fine bubbles of air for 10 minutes till the characteristic green colour of quadrivalent uranium appeared[3, 4].

Preparation of the Uranium(IV) Complex

An aliquot quantity of uranium(IV) solution was neutralised to congo red with dilute ammonia, cooled to 5—10° C and then was added to it a 3% cold solution of the reagent in excess, followed by 10 ml of 2% ammonium acetate solution, when a greenish-white precipitate appeared, which was allowed to settle in a refrigerator for 10 minutes. The precipitate was filtered through a weighed sintered crucible, washed with cold water and then with 50% alcohol. The crucible was then placed inside a vacuum desiccator over anhydrous calcium chloride and kept inside a refrigerator for about a week, after which it was weighed. A weighed quantity of the precipitate was ignited to U_3O_8. Slightly variable results were obtained, from which it appeared that the uranium(IV) complex probably possessed the formula: $U(C_9H_8NO_4)_4$. Estimation with cupferron was also carried out side by side in order to compare the results. The results have been entered in Table 1.

Table 1. *Composition of the Uranium(IV) Complex*

Uranium(IV) taken (cupferron method) U_3O_8 g	Uranium(IV) salt of phenyl-glycine-o-COOH g	U_3O_8 obtained g	Uranium %	
			found	calc. from formula
0.0138	0.0169	0.0140	23.66	23.47
0.0173	0.0202	0.0168	23.26	23.47
0.0207	0.0255	0.0213	23.53	23.47

Analytical Procedure for the Determination of Uranium

Different samples of uranyl sulfate solutions contained in sulfuric acid (1:19) were reduced through JONES reductor as before. The reduced solution, after rendering neutral to congo red, was cooled to 5—10° C and to it was added an excess of the reagent solution (3%), followed by about 10 ml of 2% ammonium acetate solution. The precipitate was filtered, washed with cold water and with 50% alcohol and ignited to U_3O_8 as described before. Similar precipitations were carried out under different conditions, viz., by varying the temperature, the amount of ammonium acetate and the quantity of reagent. It appears from the selection of results, recorded in Table 2, that in this method, for 14.2 mg of uranium(VI), 12 ml of the reagent

(3%) and 10 ml of ammonium acetate solution (2%) are necessary for the complete precipitation of uranium from a total volume of 50 ml and that a temperature in the range 5—10° C is most useful.

Table 2. *Determination of Varying Amounts of Uranium*

Uranium(VI) taken (NH_4OH-method) g	Temperature °C	Ammonium acetate soln. (2%) added ml	Reagent soln. (3%) added ml	Uranium found g
0.0142	21	5	10	0.0121
0.0142	15	5	10	0.0129
0.0142	10	5	10	0.0132
0.0142	10	8	12	0.0140
0.0142	8	10	12	0.0144
0.0142	5	10	12	0.0143
0.0178	10	10	15	0.0175
0.0178	8	12	15	0.0176
0.0178	5	10	15	0.0179
0.0178	5	15	15	0.0174

Separation of Uranium from Thorium and Zirconium and their Co-determination

The mixture containing uranium and thorium was made neutral to conge red with dilute NaOH solution and then was brought to boiling. A boiling solution of 1% reagent was added to it in slight excess. The flocculent thorium precipitate was filtered, washed first with a 0.5% solution of the reagent and then with hot water several times and ignited and weighed as before. But the mixture containing uranium and zirconium was evaporated nearly to dryness; the mass was taken up with 10 ml of glacial acetic acid and then diluted to 50 ml with water. The precipitation of zirconium was carried out from the hot solution with the reagent (1%), followed by 1.5 ml of a 2.5% solution of ammonium acetate. The cream coloured precipitate was filtered, washed and then ignited to ZrO_2 as before. The filtrate from the thorium or the zirconium precipitate was evaporated to about 15 ml, 20 ml of conc. nitric acid were then added and the evaporation continued. After adding 20 ml of conc. sulfuric acid, the mixture was evaporated to fumes of sulfur trioxide. After cooling,

Table 3. *Separation of Uranium from Thorium and Zirconium and their Co-Determination*

Metals taken	Amount g	Metals found g	Difference mg
Th	0.0243	0.0248	+ 0.5
U	0.0142	0.0140	— 0.2
Th	0.0243	0.0240	— 0.3
U	0.0284	0.0282	— 0.2
Th	0.0365	0.0364	— 0.1
U	0.0142	0.0138	— 0.4
Th	0.0486	0.0487	+ 0.1
U	0.0142	0.0139	— 0.3
Zr	0.0360	0.0363	+ 0.3
U	0.0142	0.0141	— 0.1
Zr	0.0180	0.0182	+ 0.2
U	0.0142	0.0141	— 0.1
Zr	0.0450	0.0451	+ 0.1
U	0.0142	0.0138	— 0.4
Zr	0.0360	0.0359	— 0.1
U	0.0284	0.0280	— 0.4

it was extracted with water so that the concentration of sulfuric acid in the solution became about 1:19. The solution was then passed through the Jones reductor. Uranium was precipitated from this reduced solution with the reagent following the same procedure as described before. The precipitate was dried and then ignited to U_3O_8. The results have been recorded in Table 3 (p. 351).

Discussions

Phenyl glycine-o-carboxylic acid has been employed for the gravimetric determination of uranyl ions. The method is based on the reduction of uranyl ion to quadrivalent uranium and precipitation of the latter with the reagent. The uranium(IV) salt of the reagent is unstable to heat and light and on keeping for a long time. The composition of the salt is also not definite and, hence, ignition of the precipitate to the oxide is essential. The precipitation comes down only in presence of a large amount of ammonium acetate and in cold. A temperature between 5 to 10°C has been found suitable for the complete precipitation. The advantage with this reagent is that it may be used for the determination of uranium in presence of thorium or zirconium. Uranium and thorium or uranium and zirconium in a mixture may be codetermined. Thorium or zirconium is removed by precipitation under different conditions and then the precipitation of uranium(IV) is carried out in the filtrate after the reduction of uranium(VI) with zinc-amalgam. The method was found suitable within the limits of experimental error.

Acknowledgement. The author expresses his gratefulness to Dr. B. N. Bose, Principal of the College and Dr. S. K. Sinha, Head of the Department, for their encouragement and helpful suggestions.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **159**, 241 (1957/58). — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian. chem. Soc. **31**, 149 (1954). — [3] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1871 (1933); cf. Z. analyt. Chem **99**, 121 (1934). — [4] Richmond, M. S., and C. J. Rodden: A.E.C. Report CJR-RM-639, Oct.1945. — [5] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 1953.

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie, Technische Hochschule Graz

Zur Titration des Mangans mit amperometrischer Endpunktsanzeige

Von

Heribert Grubitsch und Björn Roar Nilsen

(Eingegangen am 24. Mai 1958)

I. Manganbestimmung nach Volhard-Wolff

Die Manganbestimmung nach Volhard mit ihren verschiedenen Abarten[13] leidet unter dem Überstand, daß man ein oder zwei Vortitrationen durchführen muß, um den ungefähren Verbrauch an Titrator festzustellen, und daß die visuelle Endpunktsbestimmung durch das manchmal sehr feinteilig ausfallende Mangandioxydhydrat schwierig ist. Durch diese Schwierigkeiten kann die Durchführung einer Mangantitration nach Volhard erhebliche Zeit beanspruchen. Daran ändern auch Verbesserungsvorschläge wie jene von Bertiaux[1] nichts.

Bereits von Braun u. Clapp[2] wurde die, von Foulk u. Bawden[6] eingeführte „Dead-stop"-Endpunktsanzeige auf die Titration reiner, neutraler, mit Zinksulfat versetzter Mangansulfatlösungen angewendet und erzielte mit einer Elektrodenkombination Platin/Silber in schwach chlorionenhaltigen Lösungen ausgezeichnete Ergebnisse. Heute wird diese Endpunktsanzeige unter die amperometrischen Methoden eingereiht[7].

Schließlich berichten Huber u. Shain[8] über die Anwendung der von Furman und Mitarb.[14] näher untersuchten „Constant-Current-Potentiometry"-Endpunktsanzeige auf die Volhard-Methode.

Bei der Durchführung der hier näher beschriebenen Endpunktsanzeige wurde bei der Titration die Modifikation von Fischer[4] der Volhard-Wolff-Bestimmung angewendet.

Als Elektroden wurden ein 30×1 mm-Platindraht und ein 30×1 mm-Silberdraht verwendet; die Abmessungen des letzten sind unwesentlich. Die beiden Elektroden werden direkt mit einem (Thermoelement-)Millivoltmeter oder Mikroamperemeter verbunden (z. B. Hartmann & Braun 32,4 mV, 189 Ohm oder (besser S & H 38,5 mV, 561 Ohm), wobei das Instrument ggf. durch einen 600 Ohm-Drehwiderstand geshuntert wird, um den günstigsten Ausschlagsbereich einstellen zu können. Zur Durchführung der Bestimmung ist es wesentlich, daß der Titrand mit einer Rührvorrichtung mit *konstanter Drehzahl* gerührt wird, und daß die Elektroden nach jeder Titration durch Eintauchen in eine verd. Schwefelsäure-Wasserstoffperoxydlösung, sodann in eine verd. Ammoniaklösung und schließlich durch Nachspülen mit destill. Wasser gereinigt werden.

Arbeitsvorschrift

Man neutralisiert die *salzsaure* Manganlösung (10—190 mg Mn) mit verdünnter Natronlauge, bis sich der entstehende Niederschlag nur mehr langsam auflöst. Nun gibt man 5 g Zinksulfat p.a. zu, verdünnt mit siedendem Wasser in einem 1 Liter-Becherglas auf etwa 500—600 ml, setzt die Elektrodenkombination ein und fällt das Eisen unter Rühren durch Zutropfen einer Aufschlämmung von permangantfestem Zinkoxyd in der Siedehitze aus, bis die Nadel des Anzeigeinstrumentes auf 0 zurückgegangen ist. Sodann setzt man noch 3—5 Tropfen Zinkoxydaufschlämmung zu. Die Menge dieses Zinkoxydüberschusses soll so bemessen sein, daß bei Zusatz von 1 ml Eisessig noch etwas Zinkoxyd ungelöst zurückbleibt.

Setzt man zuviel Zinkoxyd in Überschuß zu, so wird die Potentialeinstellung stark verzögert und damit der Endpunkt undeutlich. Man titriert unter gleichmäßigem Rühren (Rührmotor, Schraubenrührer oder Zentrifugalrührer, der von unten nach oben umrührt) bei 90—95° C mit 0,02 m Kaliumpermangantlösung, bis die Nadel das Gelvanometers anfängt auszuschlagen. Sobald der (ein für allemal bestimmte) Endausschlag erreicht ist, setzt man 1 ml Eisessig zu[4], kocht 1 min (dabei geht die Nadel des mV-Meters wieder zurück) und titriert tropfenweise weiter, bis der gewünschte Endausschlag 1 min erhalten bleibt. Der so ermittelte Wert entspricht sehr genau dem stöchiometrischen Endpunkt, wobei im Endpunkt 1 Tropfen (= 0,02 ml) 0,02 m $KMnO_4$-Lösung bei dem verwendeten S & H-Instrument etwa einen Ausschlag von 50 Teilstrichen ergibt.

Wesentlich für eine deutliche Endpunktsanzeige ist die Stellung der Eintropfstelle des Titrators in bezug auf die Elektroden: sie soll am besten diametral gegenüber den Elektroden und nahe der Wandung des Becherglases liegen. In diesem Fall bleibt der Zeiger des Anzeigeinstrumentes bis kurz vor dem Endpunkt ruhig stehen. Bei Annäherung an den Endpunkt schlägt er aus, geht aber schnell wieder zurück, so daß man eine „Vorwarnung" bekommt.

Die Titrationsgenauigkeit ist weitgehend von der Chlorionenkonzentration (1—25 ml konz. Salzsäure) unabhängig[12]. Variationen im Eisengehalt haben keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Die Titration kann in etwa 5 min durchgeführt werden. Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Gehaltsbestimmung der verwendeten $MnCl_2$-Lösung wurde nach Volhard-Wolff, Volhard-Wolff-Fischer, nach Hampe (in CO_2-Atm.) sowie komplexometrisch nach Flaschka[5] durchgeführt. Der mittlere Fehler des Mittelwertes dieser Bestimmungen betrug $\pm 0{,}035$ Fehler-%. Der Titer der verwendeten 0,02 m $KMnO_4$-Lösung wurde gegen As_2O_3 und $Na_2C_2O_4$ eingestellt; der mittlere Fehler des Mittelwertes des Titers betrug $\pm 0{,}02$ %.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, beträgt der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung (ohne die Sideritanalyse) $\pm 0{,}11$ Fehler-%.

Störungen durch Fremdionen. Die Durchführbarkeit der beschriebenen Mangantitration wird ebenso wie die normale Volhard-Wolff-Methode durch die Anwesenheit einer Reihe von Ionen, wie Cu^{2+}, MoO_4^{3-}, Co^{2+}, Cr^{3+}, VO^{2-}, AsO_4^{3-} gestört[15].

Die Anwesenheit von Cu^{2+} macht sich bereits bei der Neutralisation bemerkbar, indem der Zeiger des Meßinstrumentes nicht auf 0 zurück geht. Überschreitet die Kupfermenge im Titrand 25 mg, so kann der

Tabelle 1

vorgegeben mg Mn^{++} als $MnCl_2$-Lsg.	gefunden mg Mn^{++}		Δ	Fehler-%
14,065		14,030	— 0,035	— 0,25
		14,075	+ 0,010	+ 0,07
		14,083	+ 0,022	+ 0,15
	Mittel	14,063	— 0,002	
28,130		28,12	— 0,01	— 0,03
		28,15	+ 0,02	+ 0,07
		28,18	+ 0,05	+ 0,18
	Mittel	28,15	+ 0,02	
70,32		70,30	— 0,02	— 0,03
		70,37	+ 0,05	+ 0,07
		70,34	+ 0,02	+ 0,03
	Mittel	70,34	+ 0,02	
140,65		140,58	— 0,07	— 0,05
		140,75	+ 0,10	+ 0,07
		140,83	+ 0,18	+ 0,13
	Mittel	140,72	+ 0,07	
Siderit		3,28%		
3,30 ± 0,01%		3,27		
		3,31		
	Mittel	3,29%		

Endpunkt nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden. Je größer die anwesende Kupfermenge ist, desto feiner verteilt und schlechter absitzend wird der Niederschlag, ohne aber innerhalb der angegebenen Grenzen das Ergebnis wesentlich zu verschlechtern.

Molybdatgehalte über 20—25 mg MoO_4^{3-} (entsprechens 12—15 mg Mo^{VI}) stören die Endpunktsanzeige.

Kobalt(II) wird unter den Versuchsbedingungen von dem Permanganation zur dreiwertigen Stufe oxydiert. Bereits Mengen von 0,2—0,5 mg Co^{2+} geben positive Fehler, wobei die Volhard-Reaktion auf die Oxydation von Kobalt(II) induzierend einwirkt.

Chrom(III) wird unter den Versuchsbedingungen teilweise zu Chromat oxydiert. Der Chromgehalt soll 0,3—0,5 mg nicht überschreiten.

Auch das Vanadylion stört, wenn mehr als 0,25 mg V^{4+} im Titrand anwesend sind. Bei der Neutralisation zeigt sich ein anormales Verhalten, da die Galvanometernadel bei geringem Zinkoxydüberschuß nach Minuswerten ausschlägt.

Die Anwesenheit von Arsenation verursacht eine starke Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zweckmäßigerweise setzt man einige Tropfen Permanganatlösung zu, wartet bis vollständige Entfärbung eingetreten ist und titriert dann bei Siedehitze langsam weiter. Unter diesen

Bedingungen stören bis 480 mg Arsen in Form von Arsenat die Titration nicht.

Bei einer gegebenen Menge der störenden Elemente tritt die Störung um so weniger in Erscheinung, je größer die gleichzeitig vorhandene Manganmenge ist. In schwefelsaurer und besonders in salpetersaurer Lösung erhält man (auch bei Anwesenheit von Chlorionen, die zum Ansprechen der Elektrode notwendig sind) weniger zuverlässige, meist zu niedrige Werte.

Bei der von Huber u. Shain[8] angewendeten „Constant-Current-Potentiometry" werden 2 kleine Platinelektroden über einen Hochohmwiderstand (5—50 MOhm) mit einer Trockenbatterie von 45 V verbunden und die Potentialänderung beider Elektroden mittels eines geeigneten hochohmigen Röhrenvoltmeters (im speziellen Falle Freye, Standard-p_H-Meßgerät Type HFA —300 bis +300 mV) gemessen. Der Endpunkt ist durch einen steilen Abfall der während der Titration ansteigenden Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinelektroden charakterisiert. Eine Nachprüfung der Methode von Huber u. Shain ergibt zwar gut reproduzierbare Werte*, doch bietet diese Methode gegenüber der Volhard-Wolff-Methode mit visueller Anzeige unseres Erachtens keine Vorteile, da man wieder eine Vortitration benötigt und die Potentialeinstellung sehr langsam verläuft.

II. Mangantitration nach Lingane-Karplus

Wie Lingane u. Karplus[11] festgestellt haben, läßt sich die in nahezu neutralen, pyrophosphatgesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur stöchiometrisch ablaufende Reaktion[10,16]

$$4\,Mn^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ + 15\,H_2P_2O_7 \rightarrow 5\,Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4\,H_2O$$

zur quantitativen Bestimmung des Mangans verwenden. Der Endpunkt kann infolge der roten Farbe des Mangan(III)-pyrophosphatkomplexes nicht visuell bestimmt werden, doch können ausgezeichnete Ergebnisse durch eine potentiometrische Endpunktsanzeige (Platin/gesätt. Kalomelelektrode) erhalten werden. Goffart, Michel u. Pitance[7] haben die amperometrische Endpunktsanzeige auf obige Reaktion angewendet; über die Brauchbarkeit der Methode liegt eine elektrometrische Untersuchung von Duyckaerts[3] vor.

Eigene Untersuchungen beschäftigen sich mit der notwendigen Menge der vorgelegten Natriumpyrophosphatlösung, wobei festgestellt wird, daß die Konzentration an $Na_4P_2O_7$ in der zu titrierenden Lösung über 0,2 m sein muß, damit die Oxydation $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$ bei Zimmertemperatur und p_H 7 stöchiometrisch verläuft. Da eine kaltgesättigte Lösung von Natrium-

* An Gold-Platin-Elektroden konnte keine reproduzierbare Potentialeinstellung beobachtet werden.

pyrophosphat etwa 0,3 m ist, folgt, daß man auf 100 ml Probelösung mindestens 200 ml gesätt. Pyrophosphatlösung zusetzen muß. Sehr gute Ergebnisse haben wir in Übereinstimmung mit[7] bei der nachstehend beschriebenen amperometrischen Endpunktsanzeige in einem p_H-Bereich von 6—7 erzielt, wobei die p_H-Einstellung mit Chlorphenolrot[9] ($P_T = 6$) und 5 n NaOH-Lösung durchgeführt worden ist. Der Farbumschlag von Gelb auf Rot (p_H 7) kann selbst in der stark gefärbten Lösung bei Zugabe von 3 Tropfen der 0,1%igen wäßrigen Lösung des Indicatorsalzes leicht festgestellt werden. Falls die zu titrierende Lösung keine Chlorionen enthält, werden vor der p_H-Einstellung einige Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Die Potentialeinstellung ist sehr scharf; der Ausschlag am Meßinstrument ändert sich im Verlaufe von einigen Minuten überhaupt nicht, so daß der Endpunkt exakt erkannt werden kann. Um den für den Endpunkt charakteristischen Ausschlag des Galvanometers ein für allemal festzustellen, führt man zunächst eine Reihe von Kontrolltitrationen mit Lösungen von bekanntem Mangangehalt durch. Die genaue Einstellung auf den p_H-Wert ist erforderlich, weil der Galvanometerausschlag p_H-abhängig ist. Einige in Tab. 2 angeführte Testanalysen zeigen die sehr gute Analysengenauigkeit dieser Methode. Folgende Arbeitsvorschrift hat sich bewährt.

Tabelle 2. *Beleganalysen*

	gefunden % Mn	
Siderit		3,30
3,30 ± 0,01% Mn		3,31
		3,32
		3,32
	Mittel	3,31 ± 0,01
Manganerz		21,45
21,47 ± 0,02% Mn		21,40
		21,55
		21,51
	Mittel	21,48 ± 0,05
Ferromangan		77,69
77,69 ± 0,03% Mn		77,55
		77,81
		77,80
	Mittel	77,71 ± 0,1

Arbeitsvorschrift

Erze (10—150 mg Mn) werden feinst gepulvert, in 30 ml Salzsäure (1 + 1) bei Siedehitze gelöst und tropfenweise mit konz. Salpetersäure versetzt, um das zweiwertige Eisen zu oxydieren. Legierungen werden in Salpetersäure (1 + 1) gelöst. Nach 5 min Kochen wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, 0,5 g Harnstoff zugegeben und nochmals 5 min gekocht. Nach dem Abkühlen (unter der Wasserleitung) füllt man mit gesätt. Natriumpyrophosphatlösung auf etwa 300 ml auf, setzt 3 Tropfen Chlorphenolrotlösung (0,1%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes) zu und stellt mit 5 n Natronlauge auf den Umschlag des Indicators nach Rot ein. Nach Einsetzen der Elektrodenkombination Platin/Silber (Pt- 30 × 1 mm, Ag- 30 × 1 mm, S & H-Millivoltmeter 0—38,5 mV, 561 Ω) sowie eines Schrauben- oder Zentrifugalrührers (Durchrührung von unten nach oben, konstante Rührgeschwindigkeit) wird die Titration mit 0,02 m $KMnO_4$-Lösung durchgeführt, bis die Nadel des mV-Meters bis zu dem für den Endpunkt charakteristischen Wert ausschlägt.

Störungen durch Fremdionen. Bei einem tolerierten Fehler von $\pm 0{,}5$ Fehlerprozent stören Cu^{2+} bei mehr als etwa 150 mg, Co^{2+} bei mehr als 200 mg. Molybdat zeigt bis zu Mengen von 3 g Ammoniummolybdat keine störende Einwirkung. Vanadylion (3—30 mg V) stört, es wird unter den Versuchsbedingungen annähernd stöchiometrisch zu Vanadation oxydiert; der Permangantverbrauch bleibt um etwa 1% unter dem theoretischen Wert, wahrscheinlich infolge der sehr langsamen Oxydation der letzten Anteile von VO^{2+}. Chrom(III) stört umso weniger, je mehr Mangan in dem Titrand vorhanden ist. Bei 10 mg Mangan stören 5 mg Chrom noch nicht; bei 60 mg Mangan kann die Titration mit einem Fehler von 1% noch bei Gegenwart von 120 mg Cr^{3+} durchgeführt werden. Arsenate verzögern in größeren Konzentrationen (1,2 g AsO_4^{3-}) die Titrationsgeschwindigkeit, ohne das Ergebnis zu beeinflussen.

Folgende Analysen zeigen die Anwendbarkeit der Lingane-Karplus-Methode unter besonders ungünstigen Bedingungen:

Anwesend: 28,13 mg Mn^{2+}, 103 mg Fe^{3+}, 16 mg Mo als MoO_4^{2-}, 42 m gCo^{2+}, 75 mg Cu^{2+};
gefunden: 27,88, 27,95 mg Mn (—0,9; —0,6 Fehler-%);
Anwesend: 28,13 mg Mn^{2+}, 124 mg Fe^{3+}, 24 mg Mo als MoO_4^{2-}, 63 mg Co^{2+}, 112 mg Cu^{2+}, 115 mg Cr^{3+};
gefunden: 27,96, 27,75 mg Mn (—0,6; —1,5 Fehler-%).

Testanalysen mit der von Huber u. Shain[8] angegebenen „Constant-Current-Potentiometry"-Endpunktseinstellung lieferten bei ihrer Anwendung auf die Lingane-Karplus-Methode ebenfalls ausgezeichnete Ergebnisse (0,1 Fehler-%). Eine Aufnahme der Potentialkurve ist nicht nötig, da der Potentialabfall im Endpunkt sehr scharf zu erkennen ist. Um nicht überzutitrieren, muß der Reagenszusatz gegen den Endpunkt langsam und tropfenweise erfolgen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Mangantitration nach Volhard-Wolff mit amperometrischer Endpunktsanzeige beschrieben, die es gestattet, Mangantitrationen mit einem relativen Fehler von etwa $\pm 0{,}1$% in etwa 5 min, Erzanalysen von der Einwaage an in etwa 15—20 min durchzuführen.

2. Die Konzentrationen der störenden Ionen werden festgestellt.

3. Die Nachprüfung einer von Huber u. Shain angegebenen Mangantitration mit Constant Current Potentiometry-Endpunktsanzeige hat ergeben, daß diese gegenüber einer gewöhnlichen Volhard-Wolff-Bestimmung keine Vorteile besitzt.

4. Die amperometrische Endpunktsanzeige der Mangantitration nach Lingane-Karplus ist gegenüber der Volhard-Wolff-Methode (Punkt 1) wesentlich unempfindlicher gegenüber störenden Ionen; die Genauigkeit

und Reproduzierbarkeit sind ausgezeichnet ($\pm 0{,}1$ Fehler-%). Die Titration benötigt zu ihrer Durchführung 5—6 min.

5. Die Konzentration des Natriumpyrophosphates muß bei der Lingane-Karplus-Methode über 0,2 m sein.

Literatur

[1] BERTIAUX, L.: Chim. analytique **32**, 84 (1949); vgl. diese Z. **132**, 139 (1951). — [2] BRAUN, B. F., u. M. H. CLAPP: J. Amer. chem. Soc. **51**, 39 (1929); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931). — [3] DUYCKAERTS, G.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 233 (1951); vgl. diese Z. **135**, 437 (1952). — [4] FISCHER, W. M.: diese Z. **48**, 751 (1909). — [5] FLASCHKA, H., u. A. M. AMIN: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 414; vgl. diese Z. **143**, 217 (1954). — [6] FOULK, C. W., u. A. T. BAWDEN: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932). — [7] GOFFART, G., G. MICHEL u. T. PITANCE: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 393 (1947); vgl. diese Z. **130**, 270 (1949/50). — [8] HUBER, C. O., u. I. SHAIN: Analyt. Chemistry **29**, 1178 (1957); vgl. diese Z. **162**, 64 (1958). — [9] KOLTHOFF, I. M., u. V. A. STENGER: Volumetric Analysis, 2nd Edit., Interscience NewYork 1947, S. 54. — [10] KOLTHOFF, I. M., u. J. I. WATTERS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 8 (1943); vgl. diese Z. **128**, 340 (1948). — [11] LINGANE, J. J., u. R. KARPLUS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948). — [12] MEINEKE, C., diese Z. **24**, 423 (1885). — [13] Ausführliche Literatur: MELLOR, J. W., u. H. V. THOMPSON: A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Edit., London 1939, S. 401. — [14] REILLEY, C. N., W. D. COOKE u. N. H. FURMAN: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). — [15] SARKAR, P. B., u. N. R. DHAR: Z. anorg. allg. Chem. **121**, 135 (1922); vgl. diese Z. **68**, 133 (1926). — [16] WATTERS, J. I., u. I. M. KOLTHOFF: J. Amer. chem. Soc. **70**, 2455 (1948).

Prof. Dr. H. GRUBITSCH, Institut f. Anorg.-chem. Technologie u. Analyt. Chemie der Techn. Hochschule, Graz, Lessingstraße 25 (Österreich)

Aus dem Institut für Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Über die arsenometrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-Ionen

Von

L. SZEKERES und M. ZERGÉNYI-BALÁSFALVY

(Eingegangen am 27. März 1958)

Im Zusammenhang mit der vor kurzem beschriebenen direkten bromatometrischen Bestimmungsmethode von Hexacyanoferrat(II)-ion[4] haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem mit einem Überschuß an Bromat-Bromid in saurer Lösung oxydiert, der unverbrauchte Rest an Bromat bzw. Brom aber arsenometrisch nach einem früher entwickelten Verfahren in Anwesenheit von Jodstärke als Indicator zurücktitriert wird[2,5]. Das in der Lösung vorhandene Hexacyanoferrat(III)-ion wird unter den Titrationsbedingungen von arseniger Säure nicht

angegriffen, während es mit Kaliumjodid unter Freiwerden von Jod reagieren würde:

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,J^- \rightleftharpoons 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + J_2.$$

Bei der arsenometrischen Rücktitration des Broms bleibt die Lösung farblos, bis sie im stöchiometrischen Endpunkt eine blaue Farbe annimmt. Durch die Einwirkung des elementaren Broms wird nämlich Jod in Jodmonobromid umgewandelt, das durch den ersten Tropfen überschüssiger As_2O_3-Lösung zu elementarem Jod reduziert wird, das die Stärkeblaufärbung ergibt[2,5].

Arbeitsvorschrift. Man versetzt 2—5 ml einer ungefähr 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung mit 10 ml 0,1 n $KBrO_3$—KBr-Lösung (siehe unten) und 15 ml 2 n Salzsäure. Bei Anwendung von 10 ml der $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung fügt man 20 ml der 0,1 n $KBrO_3$—KBr-Lösung und 20 ml 2 n Salzsäure zu. Nach einer Wartezeit von einigen Minuten gibt man 1—2 Tropfen einer 0,1 n alkal. Jodlösung und 1 ml einer Stärkelösung zum Gemisch und titriert mit einer 0,1 n As_2O_3-Lösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe.

Da die durch die Bromtension eintretenden Bromverluste zu ungenauen Ergebnissen führen können, soll man die obigen Operationen in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen durchführen.

Die verwendete $KBrO_3$—KBr-Lösung ist 0,1 n in bezug auf $KBrO_3$ und enthält 15 g KBr in 1000 ml.

Wir überprüften die Verläßlichkeit der vorstehenden arsenometrischen Bestimmungsmethode von Hexacyanoferrat(II) durch das Oxydationsverfahren mit Permanganat mit anschließender jodometrischer Messung[1] sowie durch das cerimetrische Verfahren[3]. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Angewendet $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung ml	Jodometrisch gefunden $K_4[Fe(CN)_6]$ mg	Cerimetrisch gefunden $K_4[Fe(CN)_6]$ mg	Arsenometrisch gefunden $K_4[Fe(CN)_6]$ mg					Mittelwert	Abweichung mg
5	18,78	—	18,90	18,76	18,72	18,86	18,90	18,81	+ 0,03
			18,83	18,90	18,76	18,76	18,76		
5	—	14,73	14,76	14,71	14,76	14,71	14,71	14,70	— 0,03
			14,63	14,63	14,76	14,76	14,59		
10	—	37,05	36,98	37,09	36,98	37,13	37,09	37,04	— 0,01
			37,09	37,02	37,02	37,02	36,98		
2	—	7,30	7,30	7,23	7,12	7,34	7,23	7,26	— 0,04
			7,34	7,34	7,23	7,30	7,23		

Zusammenfassung

$[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ionen können arsenometrisch bestimmt werden. Die zu untersuchende Lösung wird mit einer bekannten überschüssigen Menge einer 0,1 n $KBrO_3$-Lösung vermischt, die 15 g KBr im Liter enthält und

mit Salzsäure angesäuert. Nach einer Wartezeit von einigen Minuten wird das bei der Oxydation nicht verbrauchte Brom in Anwesenheit von 1 bis 2 Tropfen einer 0,1 n alkalischen Jodlösung und Stärke durch Titration mit einer As_2O_3-Lösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe bestimmt.

Literatur

[1] Erdey, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe II. (Einleitung in die chemische Analyse II.) S. 211—212. Budapest 1947 (ungarisch). — [2] Kellner, Á., C. Szabó u. L. Szekeres: diese Z. **157**, 13 (1957). — [3] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **59**, 66 (1922). — [4] Sugár, E., u. L. Szekeres: diese Z. **163**, 250 (1958). — [5] Szekeres, L., u. Á. Kellner: Agrokém. és talajtan **5**, 241 (1956); vgl. diese Z. **158**, 438 (1957).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. F. Burriel-Martí u. J. Ramírez-Muñoz, *Flame Photometry*, XII, 531 Seiten, mit 99 Diagrammen und 30 Tabellen. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-NewYork-Princeton 1957. Ganzleinen 34.— hfl.

Das in englischer Sprache vorliegende und gut ausgestattete Buch bringt den Stoff in 6 Abschnitten, einem Anhang und ist mit einem 909 Zitate umfassenden Literaturverzeichnis sowie einem sorgfältig bearbeiteten Register versehen. Abschnitt I und II bringen Einleitung und Grundlagen der Methode, während der III. Abschnitt den apparativen Anforderungen gewidmet ist. Es folgen Kapitel über Umfang, Bedeutung und Grenzen der Flammenphotometrie. Die Arbeitstechnik ist ausführlich behandelt. Anwendungsbeispiele für verschiedene Verwendungsgebiete, Hinweise über Laboratoriumseinrichtung und Register beschließen das Werk. Die einzelnen Kapitel sind sorgfältig bearbeitet und ergänzen sich zu einer geschlossenen Übersicht. Das Buch ist auf dem neuesten Stand und als wertvolle Hilfe für den Analytiker empfehlenswert. W. Schneider

Spektralanalyse. In einer theoretischen Betrachtung über die integrale Intensität der den verschiedenen Analysenbestandteilen zugehörigen spektralen Emission untersucht J. K. Hurwitz[1] *die spektrographische Analyse von Ausscheidungen mit einer dynamischen Mikrovolumen-Technik.* Es handelt sich hierbei um die Erfassung kleiner Bereiche in metallischen Werkstoffen, in denen sich durch Walzen, Schmieden oder ähnliche Behandlung bestimmte Bestandteile ausgeschieden haben. Der Verf. betrachtet nun die Breite dieser Ausscheidungen im Verhältnis zum Durchmesser der Abfunkstelle bzw. zu den geometrischen Abmessungen der optischen Aufnahmeapparatur sowie des Photometers. Aus den hieraus gewonnenen Gleichungen ergibt sich für den Fall, daß die Ausscheidung schmaler ist als der Durchmesser der Abfunkstelle, ein „Verdünnungsfaktor" der ausgeschiedenen Elemente durch die Bestandteile der Umgebung. Die Größe kann in einem Diagramm als Funktion der Breite der Ausscheidung dargestellt werden.

[1] Spectrochim. Acta **9**, 3—18 (1957). Dept. Mines a. Techn. Surveys Ottawa, Ontario (Canada). J. van Calker

Die Verteilung von Metallionen verschiedener Wertigkeit auf einer Austauschersäule untersucht C. Rocchiccioli[1] dadurch, daß sie den Ionenaustauscher in acht Stoffsäckchen füllt und diese in einem Glasrohr übereinander schichtet. Nach dem Durchlaufen einer reinen Lösung oder eines Gemisches aus Chloriden der betr. Metalle wird der Inhalt der Säckchen einzeln analysiert. Man findet Natrium und Ammonium in den beiden ersten Säckchen, Magnesium und Zink in allen Säckchen, besonders im ersten und sechsten, Nickel und Cadmium in den beiden ersten, besonders im ersten, Eisen und Aluminium in allen, besonders im ersten und sechsten, und Thorium im ersten Säckchen. Diese von Atomgewicht und Wertigkeit unabhängigen Ergebnisse stehen möglicherweise mit der Bildung von Solvaten und deren verschiedener Stabilität im Zusammenhang.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 124—136. Lab. des recherches micro-analytiques, Paris. R. Klement

Einige mikroanalytische Nachweise mit Hilfe von Ionenaustauschern beschreibt W. E. Miller[1], wobei er sich einer bereits bekannten Technik[2] bedient. Ein geeignetes Harz wird mit einem bestimmten Ion beladen, und beim Einbringen der Harzkörner — im äußersten Falle genügt ein einziges — in die Lösung mit dem nachzuweisenden Ion färbt sich das Harz in kennzeichnender Weise an. Es werden die Anionenaustauscher Nalcite SAR (I) und Amberlite IRA 400 (II) und die Kationenaustauscher Amberlite IRC 50 (III) und Nalcite HCR (IV) verwendet und mit ihnen die in der Tabelle angegebenen neuen Reaktionen ausgeführt:

Tabelle

Form des Austauschers	Reagens	Farbe des Austauschers nach der Reaktion
I-CNS^-	Fe^{3+}	rosa
I-J^-	Chlorwasser	braun
I-MnO_4^-	H_2O_2	keine
I-MnO_4^-	Fe^{2+}	keine
I-$[Fe(CN)_6]^{4-}$	H^+	grün
I-S^{2-}	Ag^+	schwarz
I-S^{2-}	Cu^{2+}	schwarz
I-S^{2-}	Sb^{3+} (in HCl)	orange
I-CN^-	Co^{2+}	grün (in saurem Medium)
I-$[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	rotbraun (in saurem Medium)
II-S^{2-}	Fe^{2+}	schwarz
II-CN^-	Co^{2+}	grün (in saurem Medium)
III-Fe^{3+}	SCN^-	rosa (Desorption)
III-Fe^{3+}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	grünblau (in saurem Medium)
III-Cu^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	rosa (in saurem Medium)
III-UO_2^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{4+}$	rosa (Desorption)
IV-Cu_2^+	NH_3	blau (Desorption)

Die Farben sind etwas abhängig von der gewählten Austauschertype. — Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen sind nicht angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1891—1893 (1957). The City College, New York, N. Y. (USA). — [2] Sansoni, B.: Z. Elektrochem. **57**, 213 (1953). — Fujimoto, M.: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 48 (1954); **30**, 283 (1957); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955); **160**, 48 (1958). R. Klement

Papierelektrophorese. A. K. Majumdar und B. R. Singh[1] berichten in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2] über systematische papierelektrophoretische Versuche zur *Trennung der Metalle der Silbergruppe* in verschiedenen komplexbildenden Elektrolytlösungen und in NaCl-, KCl- oder KCN-Lösung (0,1 n). Auf Whatman-Papier Nr. 2 (44 × 1 cm) als Nitratlösung aufgetragen (15 μg jedes Metallions) wird 3 Std mit 150 V elektrolysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Elektrolyt 0,1n	Trennfolge*
HNO_3, $HClO_4$, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure	: Ag, Pb, Tl —
NH_4NO_3	: (Ag, Pb), Tl —
$Na_2S_2O_3$	+ Ag, Pb, Tl : ; + Hg, Pb, Tl:
HNO_3, NH_4NO_3, $HClO_4$, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure	: Hg, Pb, Tl —
ÄDTA (p_H 4,8), Na-Citrat, Na-K-Tartrat	+ Pb : Ag, Tl —
ÄDTA (p_H 4,8), HCl, NH_4Cl, NH_4SCN	+ Hg : Ag, Tl —
NH_4Cl, NH_4SCN	+ Hg : Pb, Tl —
HCl	+ Hg : Ag, Pb —
Na-Citrat, Na-K-Tartrat	+ Pb : Hg, Tl —
Thioharnstoff (p_H 5,8)	: Pb, Hg, Tl — ; : Ag, Hg, Tl —
ÄDTA (0,1 n Ammoniak)	+ Tl, Hg, Ag : ; + Tl, Pb, Ag :
HCl	+ Hg : Ag, (Pb, Tl) —
NH_4Cl, NH_4SCN	+ Hg : (Ag, Pb), Tl —
NaCl, KCl	+ Hg : Ag, Pb, Tl —
KCN	+ Hg, Ag : Pb, Tl —
KCN (p_H 7,0)	+ Ag, Hg : Pb, Tl —

* Es bedeutet: + zur Anode, — zur Kathode gerichtete Wanderung; : ist Startpunkt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 541—544 (1957). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Majumdar, A. K., u. H. G. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 547 (1956); vgl. diese Z. **157**, 441 (1957). — Majumdar, A. K., u. M. M. Chakrabartty: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 228 (1957); vgl. diese Z. **162**, 47 (1958). K. Cruse

M. Lederer[1] berichtet über die *Trennung anorganischer Anionen durch eindimensionale Papierelektrophorese.* Es wird in 2%iger Ammoniumcarbonatlösung nach O. Schier[2] bei 150 V in der Kammer von Jouan & Cie mit je 8 Streifen gearbeitet. Zum besseren Vergleich und zur Korrektur von Verdunstungserscheinungen im Papierstreifen werden CrO_4^{2-}-Ionen auf jedem Streifen mit chromatographiert. Die in 1 Std zurückgelegten Strecken betragen für *Chromat* 7,5 cm, *Borat* 3,3, *Arsenit* 3,65, *Arsenat* 6,1, *Monophosphat* 5,9, *Diphosphat* 5,7, *Grahamsches Salz* 5,6, *Nitrit* 8,3, *Nitrat* 8,3, *Chlorid* 8,0, *Chlorat* 7,6, *Bromid* 8,3, *Bromat* 6,7, *Iodid* 8,2, *Iodat* 5,0, *Perjodat* 0 und 1,1 mit Schwanzbildung infolge Reduktion, *Fluorid* 6,7, *Thiocyanat* 6,4, *Sulfit* 7,0, *Thiosulfat* 8,6, *Sulfat* 7,8, *Persulfat* 8,0, *Selenit* 6,0, *Tellurit* 4,9, *Tellurat* 3,8 mit Schwanzbildung, *Pertechnetat* 5,9, *Perrhenat* 5,9, *Hexacyanoferrat(II)* 8,5, *Hexacyanoferrat(III)* 7,2, *Metavanadat* 6,0, *Molybdat* 6,1, *Uranylcarbonat* 6,3. Es können Gemische von ClO_3^-, BrO_3^- und JO_3^-, sowie von BrO_3^-, JO_3^- und JO_4^- getrennt werden. Ebenso läßt sich Borat von zahlreichen

Anionen, Arsenit von Arsenat und Selenit von Tellurit trennen. Bemerkenswert ist, daß nur ein geringer Unterschied zwischen 1-, 2- und 3-wertigen Anionen wie Cl^-, SO_4^{2-} $[Fe(CN)_6]^{3-}$ besteht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 606—607 (1957). Inst. Radium, Lab. Curie, Paris (Frankreich). — [2] Angew. Chem. **68**, 63 (1956). B. Sansoni

In kritischen Bemerkungen zur *Anwendung der Serum-Papierelektrophorese in der ärztlichen Diagnostik* weist F. A. Pezold[1] auf den Mangel eines allgemein verwendeten Standardverfahrens hin. Empfohlen wird hierfür die Anwendung der Durrum-Methode am vertikal aufgehängten Streifen aus Whatman 3 MM, Munktell 20/150 oder Macherey u. Nagel Nr. 214 oder die Horizontal-Elektrophorese nach Grassmann mit Streifen aus Whatman Nr. 1 oder Schl. & Sch. 2043a. Bei Färbungsmethoden sollten keine Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Farbstoffbindungskapazität der Proteine, zur Färbung sollte Bromphenolblau bevorzugt verwendet werden. Die Eluatphotometrie wird nur für die Lipoproteid-Analyse empfohlen. Bei der Proteinelektrophorese wird der Transparenzphotometrie aus technischen Gründen der Vorzug gegeben. Als Transparenzflüssigkeit wird Anisol, zur Messung der Extinktionsschreiber und die Messung bei 590 mμ empfohlen. Einer ungleichmäßigen Farbstoffverteilung muß durch Doppelbestimmungen begegnet werden. Die Empfehlungen stützen sich auf 7500 Blutserum-Untersuchungen, die kritischen Bemerkungen auf 72 Literaturzitate.

[1] Ärztl. Wschr. **1958**, 129—133. I. Med. Klinik, Freie Univ., Berlin. K. Cruse

Nach K. Hannig[1] läßt sich die *kontinuierliche oder Ablenkungselektrophorese* mit größeren Mengen als bisher und mit großer Selektivität ausführen, wenn statt Filtrierpapier Filterkarton als Trägermaterial in der üblichen Anordnung verwendet wird, wenn außerdem der Karton von einer Seite mit Luft von — 10 bis — 20° C gekühlt und der andern Seite des Filterkartons ein zweiter mit Flüssigkeit befeuchteter und schwach beheizter Karton gegenübergestellt wird, so daß Verluste an Pufferlösung (gegebenenfalls mit Glycerin versetzt) durch Kondensation ersetzt werden. 2—4 g eines Abbaugemisches oder 40 ml Serum lassen sich auf diese Weise an einem Tag auftrennen.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 10—16 (1958). Max-Planck-Inst. Eiweiß- u. Lederforsch., München. K. Cruse

Einen interessanten *Überblick über den Stand elektrophoretischer Untersuchungen* und einen Ausblick auf neue Anwendungsmöglichkeiten gibt A. Tiselius[1]. Vor allem geht er dabei auf die freie Zonenelektrophorese ein, die heute nicht allein analytisch[2] und mikroanalytisch anwendbar ist, sondern mit der auch präparative Trennungen von 1—50 g, neuerdings bis etwa 100 g Ausgangsmaterial ausführbar sind. Hervorgehoben sind ferner die Bemühungen um die Aufklärung der Heterogenität der Proteine nach den verschiedensten elektrophoretischen Arbeitsmethoden (19 Literaturzitate).

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 1—9 (1958). Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Porath, J.: Arkiv Kemi **11**, 161 (1957). K. Cruse

Ein neuer Tintenschreiberpolarograph, der von P. Michelsson[1] entwickelt worden ist, besitzt folgende besonderen Merkmale: Der zu registrierende Reduktions- oder Oxydationsstrom wird durch den lichtelektrischen Kompensationsverstärker in Saugschaltung nach L. Merz[2] und J. Stanek[3] verstärkt. Im abgeglichenen Zustand ist der Innenwiderstand dieses Verstärkers verschwindend klein, so daß er in Reihe geschaltet verwendet werden kann. Der in 13 geeichten Stufen

einstellbare Verstärker enthält ein Steuergalvanometer als direkt wirkenden Regler, dessen Pendelungen in fünf Stufen kapazitiv gedämpft werden können. Der angeschlossene Tintenschreiber liegt in der Kathodenleitung der als Regelwiderstand verwendeten Röhre 6 AC 7 und bleibt somit auf niedrigem Potential. Das vom Institut für Gerätebau der Deutschen Akademie der Wissenschaften hergestellte Gerät wird in seinen Funktionen und in den wesentlichen Konstruktionsteilen ausführlich besprochen.

[1] Chem. Techn. **9**, 715—718 (1957). — [2] Arch. Elektrotechn. **31**, 1 (1937). — [3] Elektrotechnik **6**, 54 (1952). K. Cruse

Die technische Durchführung des Isotopenverdünnungsverfahrens erläutern G. N. Bilimovič und I. P. Alimarin[1] an den Beispielen der Bestimmung von Wismut und Blei. Im einzelnen werden betrachtet: Herstellung reiner radioaktiver Isotope; Versuchsmethodik; radiometrische Meßtechnik; Abhängigkeit der Versuchsgenauigkeit vom Gehalt des betreffenden Elements im Prüfobjekt und vom Verhältnis der Mengen Element/Indicator, sowie von der spezifischen Aktivität der abgetrennten Verbindung. Wismut wird als Phosphat und Pyrogallat abgeschieden, während Bi und Pb mit Ammoniumbenzolsulfonate gefällt werden. Als radioaktive Isotope werden ^{210}Bi(RaE) und ^{212}Pb(ThB) radiochem. rein dargestellt und verwendet. — Die Phosphatfällung (von Bi) ergibt keine befriedigenden Resultate (Fehler 10—15%), die Fällung als Pyrogallat ist besser. Die Fällung der Benzolsulfonate von Pb und Bi ist quantitativ. Das beste Verhältnis Indicator: Element ergibt sich zu 1:5.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 685—689 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. A. v. Wilpert

Die Anwendung verdünnter Reagentien für die qualitative Analyse auf nassem Wege empfiehlt E. M. Gálvez-Laguarta[1]. Er erörtert die Vorteile der Verwendung von ungefähr 0,01 n Reagenslösungen an Stelle der meist noch gebräuchlichen konzentrierteren Reagentien. Eine Liste enthält die passenden Konzentrationen der Vorratslösungen, aus denen die oft weniger haltbaren 0,01 n Lösungen durch Verdünnen herzustellen sind.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 193—196 (1957). Irmgard Pfitzer

Über die Fällungseigenschaften der isomeren o-, m- und p-Methylphenylarsinsäuren berichten A. Musil und R. Pietsch[1] im Anschluß an ähnliche frühere Untersuchungen[2]. Die p_H-Werte der Fällungsbeginne von 41 Ionen werden festgestellt und die auftretenden Unterschiede bei den isomeren Säuren diskutiert. Der größte Teil der untersuchten Ionen fällt im stark bis schwach sauren Gebiet. Eine Verschiebung der p_H-Werte der Fällungsbeginne nach stärker sauren Werten tritt ein, wenn man von der o-Methylphenylarsinsäure zum m-Isomeren übergeht. Die Unterschiede zwischen dem m- und p-Isomeren sind sehr gering und nur in vereinzelten Fällen festzustellen. Die Dissoziationskonstanten der Säuren sind gleich groß, während in der Löslichkeit merkliche Unterschiede vorhanden sind. Diese Tatsache könnte mit der obigen Beobachtung in Beziehung gebracht werden, daß die größte Verschiebung der p_H-Werte bei dem Übergang vom o- zum m-Isomeren auftritt, denn auch die Löslichkeitsunterschiede sind zwischen dem o- und m-Isomeren am größten. Jedoch kann diese Frage nicht eindeutig als gelöst betrachtet werden. In einer tabellarischen Zusammenfassung sind die einzelnen Ergebnisse im Original wiedergegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 796—802. Univ. Graz. — [2] Pietsch, R.: Mikrochim. Acta **1957**, 161, 699, 705; vgl. diese Z. **163**, 130 (1958). H. Zimmer

Bei der Trennung der Elemente der Kupfer- und Arsengruppe empfiehlt sich bei Anwesenheit von Alkalihydroxyden die *Oxydation von Zinn (II) mit Quecksilber (II)-chlorid.* Nach R. A. Chalmers und D. M. Dick[1] wird nach Abtrennung der ersten Gruppe mit Hilfe von Kakothelin im Tüpfeltest auf Zinn (II) geprüft. Diese Vorprobe ist nach der Abtrennung der HCl-Gruppe spezifisch und wird nur durch größere Mengen Thiosulfat gestört, das durch Zersetzung leicht zerstört werden kann. Ist die Reaktion auf Sn^{II} positiv, so wird $HgCl_2$ zur Oxydation zugesetzt, das wesentliche Vorteile gegenüber den bisher angewandten Oxydantien wie Bromwasser und Wasserstoffperoxyd aufweist. Das gebildete Hg_2Cl_2 kann abgetrennt werden.

[1] Analyst **82**, 652 (1957). Univ. Aberdeen (Großbritannien). H. Zimmer

Über o-Sulfobenzaldehyd (SBA) und seine Isolierung für analytische Zwecke berichten K. A. Freeman und C. D. Ritchie[1]. Das als Zwischenprodukt bei der Synthese von FD & C-Blau Nr. 1 entstehende SBA läßt sich aus diesem chromatographisch wie folgt isolieren: Man löst 30 g des Farbstoffes in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Wasser, gibt festes Ammoniumsulfat zu bis der Farbstoff ausgesalzen wird, vermengt den Ansatz mit Whatman-Cellulosepulver, bringt den Brei auf eine Chromatographiersäule aus Whatman-Cellulosepulver, das mit einer Lösung gesättigt ist, die 35% ig an Ammoniumsulfat und 0,5% ig an Salzsäure ist. Man eluiert nun in Fraktionen zu je 20 ml mit der gleichen salzsauren Ammoniumsulfatlösung. Alle bei 252 mμ absorbierenden Fraktionen enthalten SBA. Man vereinigt sie, dampft sie auf dem Wasserbad auf ein Volumen von 100 ml ein, saugt das nach dem Erkalten auskristallisierte Ammoniumsulfat ab und stellt das Filtrat auf p_H 2,5 ein. Nun gibt man eine wäßrige Phenylhydrazinlösung zu, worauf das schwerlösliche Phenylhydrazon des SBA in feinen Nadeln auskristallisiert. Das Original enthält IR-Absorptionskurven dieses Hydrazons.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1108—1113 (1957). Food a. Drug Admin., Washington, D.C. (USA). K. Söllner

Derivative Thermogravimetrie. F. Paulik und L. Erdey[1] berichten über neuere Ergebnisse der derivativen Thermogravimetrie (DTG), die die Vorteile dieser Arbeitsweise gegenüber der Thermogravimetrie (TG), bzw. Differential-Thermoanalyse (DTA) beweisen, indem die DTG nicht nur den Gewichtsverlust, sondern auch dessen Geschwindigkeit registriert und die nacheinander verlaufenden Vorgänge deutlich abtrennt. Es werden somit die Thermogramme der DTA und TG nützlich ergänzt. Empfindlich ist der Nachweis kleiner Gewichtsverluste, die Temperaturmaxima sind für die Umwandlung charakteristisch. Durch Projektion der Anfangs- und Endtemperaturen der Umwandlung auf die TG-Kurve wird es möglich, auch die stöchiometrischen Berechnungen der Umwandlung auszuführen. Zum Beweis der Vorzüge der Methode sind Kurven der DTG, DTA und TG von verschiedenen Bauxiten, Tonerdehydraten, Rotschlamm, Kryolith und Kryolith-Aluminiumoxydmischungen, analytischen Niederschlägen (Eisenhydroxyd, Bariumsulfat) und eines Zinkoxyd-Zinkmetaphosphat-Katalysators angegeben und erläutert[2].

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 117—140 (1957). Techn. Univ. Budapest. — [2] Vgl. dazu auch F. Paulik, J. Paulik u. L. Erdey: diese Z. **160**, 241, 321 (1958). J. Plank

Für oxydimetrische und reductometrische Titrationen in neutralen Lösungen empfehlen S. Suzuki, K. Harimaya, M. Ueno, N. Tsuji und N. Yamaoka[1] die Verwendung von *Natriumtriphosphat* als maskierendem Agens. Dadurch wird auch der störende Einfluß des Luftsauerstoffs ausgeschaltet. Es ist so möglich, eine

Anzahl oxydimetrischer und reductometrischer Titrationen ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen in neutraler Lösung durchzuführen. — Als *Oxydationsmittel* dienten 0,1 n Lösungen von: 1. Kaliumpermanganat zur Titration von Fe^{2+}, Ti^{3+}, VO^{2+}, Cr^{2+}, Mo^{5+} *und* Tl^{+}. 2. Kaliumbromat zur Titration von Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+} *und* Se^{4+} gegen Amarant als Indicator. 3. Kaliumdichromat bzw. Natriumvanadat zur Titration von Fe^{2+}, Ti^{3+}, Sn^{2+} und Sb^{3+} gegen Methylenblau (für Fe^{2+}) oder Kakothelin (für Ti^{3+}, Sn^{2+}) als Indicator. — Sb^{3+} wird ohne Indicator titriert. — Ag, Au, Hg, Cu, Sn, Sb, As und Pd stören die Bestimmung von Eisen (II) und Titan(III), Ag, Sn, Sb, Pd und U die von Arsen(III) und Ag, Hg, Au, Sn, As, Pd und Mo die von Antimon(III). — Auch Gemische können titriert werden, z. B. *Eisen (II)* und *Titan(III)*, wobei zunächst der gesamte Reduktionswert mit Permanganat ermittelt, dann das Titan mit Ammoniumbifluorid maskiert und Eisen(II) allein titriert wird. Ebenso lassen sich *Cr* und *Ti* trennen. Bei *Eisen* und *Vanadium* wird zunächst der gesamte Reduktionswert mit Permanganat ohne Indicator bestimmt, dann wird gegen Methylenblau titriert, wobei nur das Eisen erfaßt wird. In gleicher Weise können *Ti* und *V* analysiert werden. Zur Bestimmung von *Fe, Ti und V* ermittelt man den gesamten Permanganatverbrauch ohne Indicator, titriert dann Fe + Ti gegen Methylenblau und schließlich Fe allein bei Gegenwart von NH_4HF_2 und Methylenblau. — *Ausführung.* Zur Probenlösung gibt man 3 g festes Natriumtriphosphat-hexahydrat und so viel festes Natriumhydrogencarbonat, daß einige Körnchen ungelöst bleiben. Dann fügt man einige Tr. der 0,2%igen Indicatorlösung hinzu und titriert unter kräftigem Schütteln mit der Maßlösung. — Als *Reduktionsmittel* wurden 0,1 n Lösungen verwendet, die mit $NaHCO_3$ neutralisiert waren und im Liter 20 g Natriumtriphosphat enthielten: 1. $FeSO_4$-Lösung zur Titration von MnO_4^-, JO_4^-, Ce^{4+}, CrO_4^{2} , VO_3^-, BrO^-, Br_2 *und* H_2O_2 gegen Kakothelin als Indicator (MnO_4^- und JO_4^- werden ohne Indicator titriert). 2. $CrSO_4$-Lösung zur Titration von JO_3^-, J_3^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_3^-, Ce^{4+} Fe^{3+} *und* BrO^- gegen Indigocarmin (für MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_3^-, Ce^{4+}), Neutralrot (für CrO_4^{2-}, Fe^{3+}) oder Kristallviolett (für Fe^{3+}) als Indicator. Hypobromit kann in beiden Fällen nur durch Rücktitration bestimmt werden. 3. $VOSO_4$-Lösung zur Titration von MnO_4^-, CrO_4^{2-} und Ce^{4+}. Die beiden letzten Ionen müssen durch Rücktitration ermittelt werden. — Auch hierbei können Mischungen analysiert werden, z. B. Cr^{VI} und Fe^{III}. Mit Cr^{II}-Sulfatlösung wird gegen Indigocarmin nur Cr^{VI} erfaßt; die Summe erhält man gegen Kristallviolett als Indicator. — Von den Metallen V^{V} und Fe^{III} wird mit Cr^{II} gegen Indigocarmin nur Vanadat titriert, gegen Neutralrot dagegen beide. Man gibt 3 g Natriumtriphosphat zu, neutralisiert mit $NaHCO_3$ und titriert.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 766—770 (1957). Kinki Univ. Fuse, Osaka (Japan).
G. Denk

Redoxindicatoren. L. Erdey, E. Zalay und E. Bodor[1] untersuchen den Oxydationsmechanismus des Indicators *Variaminblau* (4-Amino-4′-methoxydiphenylamin) und stellen einige Derivate dieser Verbindung her. Sie stellten fest, daß die farblose Lösung des Indicators auf Einwirkung von oxydierenden Substanzen blau, violett und schließlich infolge Bildung von Chinonimid-4-methoxyanyl rot wird. Der Oxydationsprozeß ist reversibel. Das blaue Übergangsprodukt ist kein Semichinon. Von den hergestellten Derivaten zeigen *4-Benzalamino-4′-methoxydiphenylamin, 4-Acetylamino-4′-methoxydiphenylamin, 2,4-Diamino-4′-methoxydiphenylamin* (Umschlagspotential 0,18 V bei p_H 2) und *4-Amino-3,4′-dimethoxydiphenylamin* (Umschlagspotential 0,53 V bei p_H 2) Redoxindicatoreigenschaften.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **12**, 251—258 (1957). Techn. Univ. Budapest.
J. Plank

Über mercurimetrische Titrationen mittels Redoxindicatoren berichten J. Bognár und O. Jellinek[1]. Das Oxydationspotential von Hexacyanoferrat(III) steigt auf Zusatz von Quecksilber(II)-ion sprunghaft an, weil die stets vorhandenen Spuren von Hexacyanoferrat(II)-ion in Form des unlöslichen Quecksilber(II)-hexacyanoferrats(II) abgeschieden werden. Quecksilber(II)-ionen sind schon in geringer Konzentration so wirksam, daß das Oxydationspotential dem von Permanganat oder Cer(IV) gleichkommt. Dies hat zur Folge, daß Indicatoren von hohem Umschlagspotential, wie Triarylmethanfarbstoffe als Redoxindicatoren verwendet werden können. Enthält die zu titrierende Lösung wenig Hexacyanoferrat(III), so ist die Quecksilber(II)-maßlösung so lange darauf wirkungslos als Ionen vorhanden sind, welche mit den Quecksilber(II)-ionen in wenig dissociierte Verbindungen eingehen. Sobald jedoch diese Ionen verschwunden sind, wirkt das auftretende hohe Oxydationspotential von Hexacyanoferrat(III) auf den Indicator und ruft dessen Farbänderung hervor. — Für die *Bestimmung von Chlorid* erweist sich *Astralblau G* (Bayer) in 4—10 n schwefelsaurer Lösung als ausgezeichneter Indicator. Zu 50 ml Lösung werden 1 Tropfen 1/30 m Hexacyanoferrat(III)-lösung und 0,3 ml 0,1%ige Astralblaulösung gegeben. Die Maßlösung [0,1 n bis 0,01 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung] muß vorsichtig zugesetzt werden, da der Indicator im Endpunkt plötzlich von Grünlichgelb in feuriges Rot umschlägt. Die Ergebnisse sind bei Berücksichtigung der Indicatorkorrektion auf 0,2% genau. Störend wirken Kobalt, Nickel, Chrom, Cer(IV), Vanadium(V), Bromat und Nitrit. — Die *Bestimmung von Bromid* ist in 4—10 n saurer Lösung mit 0,1 oder 0,01 n Quecksilber(II)-nitrat- oder Quecksilber(II)-perchloratmaßlösung genau durchführbar. Zur Indikation sind 14 Triarylmethanfarbstoffe als geeignet befunden worden, nämlich *Xylenblau VS, Patentblau V, Azurblau S, Erioglaucin A, p-Xylenolsulfophthalein, Cyanin B, Eriogrün B, Cyanolechtgrün, Brillantfirnblau, Setopalin, Setoglaucin O, Astralblau G, Xylencyanol FF, Formylviolett.* — *Jodid* kann wegen der sehr geringen Löslichkeit von Quecksilber(II)-jodid nur in sehr verdünnter Lösung bestimmt werden, dabei ist nur *Diphenylaminsulfonsäure* als Indicator brauchbar. *Quecksilber(II)-ionen* können nach Zugabe eines Kaliumbromidüberschusses gemessen werden. Die unmittelbare Bestimmung ist wegen des unscharfen Farbwechsels der Indicatoren nicht ausführbar.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 309—313 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. Miskolc (Ungarn). J. Plank

Einfache Metallindicatoren vom Typus von Eriochromschwarz T. B. Buděšínský[1] berichtet über die Indicatoreigenschaften folgender einfach herzustellender Farbstoffe: *4-(o-Hydroxyphenylazo)-resorcin(I), 4-(5-Sulfo-2-hydroxyphenylazo)-resorcin(II), 4-(p-Nitro-o-hydroxyphenylazo)-resorcin(III), 1-(o-Hydroxyphenylazo)-2-naphthol(IV), 1-(5-Sulfo-2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol(V), 1-(p-Nitro-o-hydroxyphenylazo)-2-naphthol(VI), 2-(o-Hydroxyphenylazo)-1,5-dihydroxynaphthalin(VII)* und *2-(5-Sulfo-2-hydroxyphenylazo)-1,5-dihydroxynaphthalin(VIII)*. Die Farbstoffe können in 0,1%iger äthanolischer Lösung angewandt werden, die aber maximal 24 Std beständig ist, oder in Form der beständigeren Verreibung mit der 100fachen Menge Natriumchlorid. Die Indicatoren *I*, *II* und *III* sind bei p_H 1—7 gelborange, bei p_H 7—10 orangerot, bei p_H 10—12 rot gefärbt, die Farbübergänge sind aber unscharf, so daß die Farbstoffe sich als Metallindicatoren nicht eignen. *IV* und *V* (bei p_H 1—7 gelborange, bei p_H 7—10 *(IV)*, bzw. 5—7 *(V)* orangerot, bei p_H 10—12 bzw. 7—12 rotviolett) geben besonders bei der Titration von Ca^{2+} und Sr^{2+} mit 0,05 m oder 0,01 m ÄDTA-Lösung in 0,1 m Natronlauge scharfe Farbumschläge von Orangerot nach Rotviolett, so daß sie sich zur Bestimmung dieser Ionen eignen. Die Farbänderungen des Farbstoffes *VI* (p_H 1—5 gelb, p_H 7 blaugrün, p_H 8—12 rotviolett) haben Bedeutung für die Bestimmung von Zn^{2+} und Cd^{2+},

wobei man in ammoniakalischer Lösung (5 ml 25%igesAmmoniak auf 50—100 Lösung) mit 0,05 m oder 0,01 m ÄDTA-Lösung zum Farbumschlag Blaugrün → Rotviolett titriert. Farbstoff *VII* (p_H 1—7 rot, p_H 10—11 blaugrün, p_H 12 rotviolett) und Farbstoff *VIII* (p_H 1—7 rot, p_H 10 blau, p_H 11—12 rotviolett) sind zur Bestimmung von Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+} (Pb^{2+}) brauchbar. Man versetzt 50—100 ml der zu titrierenden nahezu neutralen Lösung (bei Anwesenheit von Mn^{2+} nach Zusatz von 1 g $NH_2OH \cdot HCl$) mit 5 ml der Schwarzenbachschen Pufferlösung p_H 10 (im Falle Ca^{2+} mit 5 ml 25%igem Ammoniak) und titriert mit ÄDTA-Lösung zum Farbumschlag Rot → Blau. — Die theoretischen Grundlagen des Verhaltens der neuen Indicatoren werden diskutiert.

[1] Chem. Listy **52**, 250—254 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag (ČSR). H. Kurtenacker

Zur argentometrischen Bestimmung der Tetraphenyloborate von Alkalien und organischen Basen eignet sich nach Mitteilung von A. Heyrovský[1] die potentiometrische und auch die amperometrische Methode der Endpunktsbestimmung. Im ersten Fall beträgt die Genauigkeit bis zu 0,1%, im zweiten Fall 1—2% bei Verbrauch von bis zu 5 ml Maßlösung in 20—100 ml Lösungsvolumen. Der ausfallende Niederschlag hat die Zusammensetzung $Ag[B(C_6H_5)_4]$. Man kann in einem weiten p_H-Bereich titrieren (0,1 n Natriumacetatlösung bis 0,2 n Lösung starker Säure); bis zu 90% Aceton in der Titrationsflüssigkeit stören nicht. — *Ausführung.* 1. Man löst die in üblicher Weise abgeschiedenen, filtrierten und gewaschenen Tetraphenyloborate in Aceton und titriert mit 0,005 n bis 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Auf diese Art sind K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ und organische Basen bestimmbar. Hg^+, Hg^{2+}, Ag^+, Tl^+ stören, andere störende Ionen können in bekannter Art maskiert werden. — 2. Man fällt mit Tetraphenyloboratlösung von bekanntem Titer und titriert den Überschuß des Fällungsmittels in aliquoten Teilen des Filtrates mit $AgNO_3$-Lösung zurück. Es stören alle Ionen, die mit $AgNO_3$ reagieren. — 3. Mit etwas verminderter Genauigkeit kann man bei der Bestimmung der einwertigen Metallionen (z. B. K^+ oder Tl^+) auch zurücktitrieren, ohne den Niederschlag abzufiltrieren. Für die Bestimmung organischer Basen ist diese Arbeitsweise ungeeignet.

[1] Chem. Listy **52**, 40—42 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).
H. Kurtenacker

Bestimmung von Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten nebeneinander. E. Bakács-Polgár und L. Szekeres[1] ergänzen ihre frühere Mitteilung[2] und berichten über die Anwendbarkeit der Methode in Gegenwart fremder Anionen. Sie stellen fest, daß die Methode in Anwesenheit von Fluorid, Borat und Phosphat nicht brauchbar ist, Ammoniumnitrat vermindert die Ergebnisse bei der Hydroxydbestimmung etwas, Sulfit und Nitrit fördern die Sedimentation des Niederschlags und Chromat die Beobachtung des Farbwechsels. Die Zinkchlorid-Maßlösung soll anfangs rasch, aber gegen das Ende der Titration langsam zugetropft werden, damit die Desorption der Hydroxylionen erfolgen kann und die entfärbte Lösung sich nicht wieder rötet. Chlorid, Bromid, Jodid, Chlorat, Bromat, Jodat, Sulfat, Chromat, Thiosulfat, Sulfit, Nitrit, Nitrat und Acetat stören nicht.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 325—326 (1957). [Ungarisch]. (Mit franz. Zus. fass.) Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Diese Z. **156**, 194 (1957).
J. Plank

In einer kurzen Mitteilung zu hydrazinometrischen Messungen geben L. Szekeres, L. G. Molnár und M. Nagy[1] bekannt, daß die von ihnen bei arsenometrischen und bromatometrischen Titrationen mit gutem Erfolg verwendete Jodstärkeindikation in salzsaurer Lösung auch bei Titrationen mit Hydrazinsulfatmaßlösung

gut brauchbar ist, z. B. bei der *Titration von Bromationen* mit der angegebenen Maßlösung.

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **63**, 294—295 (1957) [Ungarisch]. (Mit franz. Zus. fass.). Agrarwiss. Univ. Budapest. J. Plank

Ein Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung der Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren durch einfache Messung des p_H-Wertes an zwei Punkten der Titrationskurven beschreibt V. H. Dodson[1]. Für zweibasische Säuren mit einem Verhältnis der Dissoziationskonstanten $10 < k_1/k_2 < 1000$ nimmt Verf. an, daß der zweite Wasserstoff erst abgespalten wird, wenn der erste völlig neutralisiert ist. Unter dieser Annahme ergibt sich p_{K_1} aus dem p_H-Wert bei Zugabe von $^1/_4$ der zur völligen Neutralisation nötigen Menge an OH^--Ionen. p_{K_2} kann analog aus dem p_H-Wert nach Zugabe von $^3/_4$ der OH^--Ionen bestimmt werden. Für k_1/k_2 ungefähr gleich 10 ergeben sich Werte für p_{K_1} bzw. p_{K_2}, die etwa um 0,1 p_K-Einheiten vom Literaturwert abweichen. Für k_1/k_2 ungefähr gleich 1000 beträgt der Fehler bis zu 0,2 p_K-Einheiten. Für große Werte von k_1 wird die Methode zu ungenau (z. B. Fehler bei Oxalsäure 0,7 p_K-Einheiten).

[1] Chemist-Analyst **46**, 97 (1957). Univ. Toledo, Ohio (USA). H. Wunderlich

Die bei der Analyse des Systems Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure auftretenden induzierten Reaktionen untersuchen L. J. Csányi und F. Solymosi[1]. Sie stellen fest, daß bei der Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mit Kaliumpermanganat oder Cer(IV)-sulfat in Gegenwart von Peroxyschwefelsäure oder Peroxydischwefelsäure die Messergebnisse ungenau sind, weil während der Titration die Maßlösung eine Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und den Peroxysäuren induziert. Diese Reaktion verläuft im Molverhältnis 1 : 1 und demzufolge ist das Verhältnis des Wasserstoffperoxyd- und des Peroxysäure-Fehlers ungefähr 1. In keinem Fall konnte eine zwischen Peroxysäure und Kaliumpermanganat bzw. Cer(IV)-sulfat verlaufende Reaktion beobachtet werden. Der Titrierfehler ist bei Anwendung von Cer(IV)-sulfat kleiner als wenn mit Kaliumpermanganat titriert wird, weil Mangan(II)-ionen die induzierte Reaktion beschleunigen, Cer(III)-ionen aber nicht. Der Titrationsfehler kann durch Erhöhen der Säurekonzentration, Kühlen der Lösung oder Zugabe einer größeren Menge von Mangan(II)- bzw. Cer(III)-ionen vermindert, jedoch nicht ganz getilgt werden. Rasches Titrieren oder Zusetzen einer größeren Menge der Maßlösung vermindern ebenfalls den Titrierfehler, doch muß in diesem Fall die Lösung sehr energisch gerührt werden[2].

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 19—37 (1957). Univ. Szeged (Ungarn). — [2] Siehe auch L. J. Csányi u. F. Solymosi: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 501 (1956); vgl. diese Z. **157**, 353 (1957). J. Plank

Zur Schmelzpunktsbestimmung anorganischer Stoffe (Metalle, Glas, Keramik, Brennstoffaschen usw.) hat R. Grewe[1] ein Gerät entwickelt[2], das bei Anwendung von sehr kleinen Mengen der Probe zu einer Meßgenauigkeit von 0,5—1% führt, wobei sich der Meßbereich von 500 bis 1500° C erstreckt. — *Durchführung.* Ein Tiegel aus Spezialgraphit (25 mm Höhe, 18 mm ⌀) wird zwischen zwei Wolframelektroden erhitzt. Die obere Elektrode ist durchbohrt, so daß von oben her in den Graphittiegel ein Stab aus Pythagoras-Porzellan oder Magnesiumoxyd gesenkt werden kann, der mit seinem unteren Ende auf dem zu schmelzenden Material ruht und am oberen Ende mit einer sehr empfindlichen Meßuhr verbunden ist. Jede kleinste Volumenänderung des Schmelzgutes hat einen Zeigerausschlag der Meßuhr zur Folge, so daß Vorgänge wie Aufblähen, Sintern, Erweichen und Schmelzen, gut beobachtet werden können. Im Boden des Tiegels befindet sich ein Thermoelement.

Sollen solche Stoffe untersucht werden, die bei höheren Temperaturen mit dem Graphit reagieren würden, so kann in den Graphittiegel ein Platineinsatz gestellt werden (der Einsatz darf allerdings nicht mit dem oberen Rand des Graphittiegels abschließen, damit der Strom nicht durch das Metall fließt).

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 827—828 (1957). Fritz-Haber-Inst., Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem. — [2] Hersteller: W. Kauhausen, Berlin W 35. K. MACHNER

Zum Abdampfen flüchtiger Lösungsmittel hat R. BRISSET[1] eine Apparatur konstruiert, die aus üblichem Laboratoriumsgerät leicht herzustellen ist. Durch die Anordnung der Apparatur (Abb. 1) ergeben sich viele Vorteile. Man erhält die zu

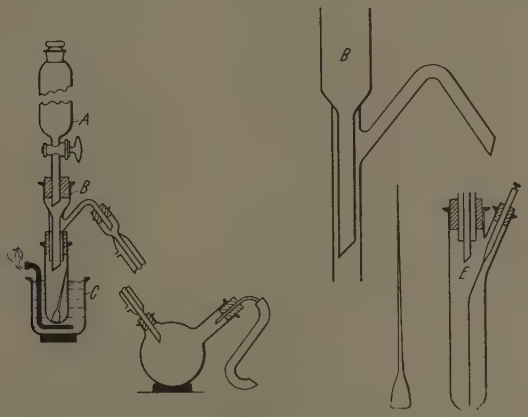


Abb. 1. Apparatur zum Abdampfen flüchtiger Lösungsmittel nach BRISSET

untersuchende Substanz nach Verdampfen des Lösungsmittels in einem Gefäß von sehr geringem Volumen, vermeidet Substanzverluste, die sonst beim Umfüllen entstünden, erhält das Lösungsmittel nahezu quantitativ zurück, so groß das Lösungsmittelvolumen auch sein mag, und vermeidet jegliche Feuersgefahr. — *Arbeitsweise.* Man läßt das Lösungsmittel durch den Tropftrichter *A* über den Trichteraufsatz *B* in das beheizte Siedegefäß (Reagensglas) *C* abtropfen. Dabei ist die Tropfgeschwindigkeit so einzustellen, daß während der Destillation im Reagensglas immer etwa 3 ml Lösungsmittel vorhanden sind. Mit einfachem Lösungsmittel ist die Destillation leicht durchzuführen, sie wird jedoch komplizierter, wenn ein Lösungsmittelgemisch vorliegt. Die Destillation kann auch im Vakuum erfolgen. An Stelle eines einfachen Reagensglases wird dann die abgewandelte Form *E* mit eingeschmolzener Siedecapillare verwendet. Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur können nur trockene Lösungsmittel von konstantem Siedepunkt verdampft werden, andernfalls muß das Destillationsgut vorher mit wasserfreiem Natriumsulfat oder Chlorcalcium getrocknet werden. Bei Lösungsmittelgemischen mit verschiedenen Siedepunkten entstehen Schwierigkeiten.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 333—335 (1957). École Nat. Méd. Pharmac., Angers (Frankreich). K. MACHNER

Ein Extraktionsgerät zur Extraktion kleiner Substanzmengen aus ihrer verdünnten wäßrigen Lösung hat M. T. Bush[1] konstruiert. Das Gerät (Abb. 1) ist leicht zu handhaben und gestattet das Extrahieren sowohl mit spezifisch schweren als auch leichteren Extraktionsmitteln (z. B. Äthylendichlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff bzw. Äthyläther, Äthylacetat, Isopropyläther, Isopropylacetat). Das Extraktionsmittel wird durch Destillation in Umlauf gebracht und durch 4 Löcher, deren Durchmesser jeweils 0,25 mm beträgt, in die wäßrige Phase versprüht. (Bei Extraktionen mit spezifisch leichteren Extraktionsmitteln wird ein einfacher Auffangtrichter verwendet, bei dem die Löcher am Boden des Trichterrohres angebracht sind.) Die extrahierte Substanz sammelt sich im Destillierkolben. Während der Extraktion ist darauf zu achten, daß die Temperatur im Extraktionskolben konstant gehalten wird. Ein weiterer Vorteil der Apparatur besteht darin, daß je nach der Höhe der Extraktionsmittelsäule Kolben jeder beliebigen Größe (50—5000 ml) angeschlossen werden können.

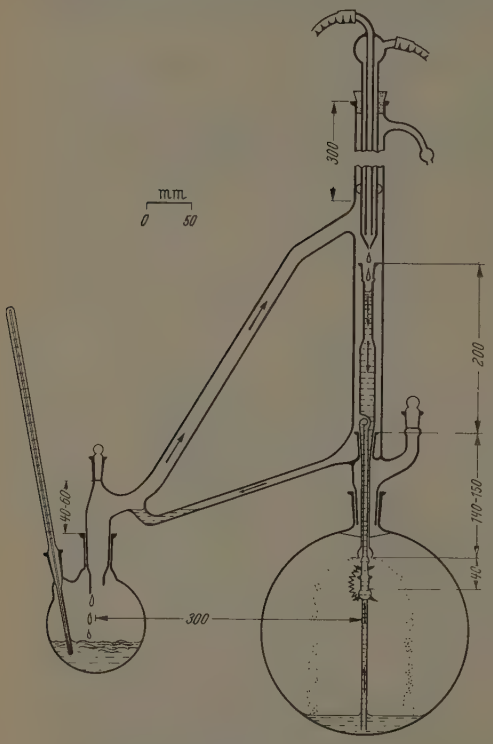


Abb. 1. Extraktionsapparatur nach Bush

[1] Microchemical J. **1**, 269—274 (1957). Vanderbilt Univ. School Med., Nashville, Tenn. (USA). K. Machner

Über eine Bürette mit elektronischer Registrierung der Volumenänderung berichten S. Gordon und C. Campbell[1] Diese Volumenänderungen können als Funktionen der verschiedensten Zustandsgrößen, wie Zeit, Temperatur, p_H-Wert, Leitfähigkeit, Brechungsindex, EMK, Dichte oder spektraler Durchlässigkeit registriert werden. Die Volumenänderung wird auf ein Federsystem übertragen, das auf die Änderung durch Kontraktion bzw. Expansion reagiert. Diese Erscheinungen verlaufen streng linear und können mit Hilfe eines Differential-Umformers in elektrische Signale umgewandelt werden. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten werden beschrieben. Wegen näherer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1706—1708 (1957). Pyrotechn. Chem. Lab. Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA). H. Zimmer

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die gaschromatographische Bestimmung von Argon neben H_2, N_2, CO und CO_2 beschreiben O. HARVA und A. KELTAKALLIO[1]. 5 ml der Gasprobe werden bei 30° C durch eine 2 m lange Säule mit Silicagel (20—200 mesh) geleitet. Als Trägergas dient Stickstoff, der eine Strömungsgeschwindigkeit von 58 ml/min hat. Die Messung erfolgt mit einem Perkin-Elmer Gasfraktometer. Mit Mischungen bekannten Argongehalts wird eine lineare Eichkurve aufgestellt. Sauerstoff stört, er kann vorher mit Pyrogallol- oder $CrCl_2$-Lösung absorbiert werden.

[1] Suomen Kemistilehti., Ser. B, **30**, 223—224 (1957). Neste Oy Refinery, Naantali (Finnland). G. DENK

Das Mischungsverhältnis der Lithiumisotopen ^7Li und ^6Li kann nach J. ARTAUD, J. BLAISE und S. GERSTENKORN[1] aus Intensitätsmessungen der Feinstruktur der Linie $\lambda = 4603$ Å bestimmt werden. Messungen der Linienform (Dopplerbreite) der einzelnen Isotope zeigen, daß diese Linie im Gegensatz zur Linie $\lambda = 6707{,}8$ Å frei von Selbstabsorption ist und daher als Absolutmessung keiner Anschlußeichung bedarf. — Die Messungen wurden durchgeführt mit dem photometrischen Interferometer FABRY-PÉROT. Die Hohlkathode und der Empfänger waren mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach diesem Verfahren wurde das Verhältnis $^7Li/^6Li$ im natürlichen Lithium zu $12{,}3 \pm 0{,}3$ festgestellt. Die Arbeit enthält registrierte Spektren von ^7Li, ^6Li und Mischungen in erster und zweiter Ordnung.

[1] Spectrochim. Acta **10**, 110—118 (1957). Centre Nation. Rech. Sci., Bellevue (Frankreich). H. SPECKER

Die Möglichkeiten zur Bestimmung des Natriums als Tripelsalz vom Typus $NaMe^{II}(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot xH_2O$ wurden von E. GAGLIARDI und H. REIMERS[1] untersucht. Es konnten kristallisierte Tripelsalze dargestellt werden, in denen Me^{II} = Ca, Cd, Mn, Fe^{II}, Co, Ni oder Cu ist. Von diesen eignen sich Nickel und Kobalt am besten für eine quantitative Bestimmung, sie geben noch mit 0,1 μg Natrium auf dem Objektträger sofort einen Niederschlag. Die Bestimmung kann entweder gravimetrisch oder durch Titration mit ÄDTA erfolgen. Die Fehler betragen bei der gravimetrischen Bestimmung als Kobaltsalz 0,5%, als Nickelsalz 0,8%, bei der Titration $< 1\%$. Andere Alkalimetalle und zweiwertige Ionen stören nicht. — *Ausführung.* A. *Als Kobaltsalz.* Man stellt das *Fällungsreagens* dar durch Auflösen von 19,7 g Kobaltacetat, 6 g Uranylacetat und 2 ml Eisessig in 100 ml Wasser. Dann gibt man 100 ml Alkohol hinzu, läßt 24 Std stehen und filtriert. Man gibt zur Probenlösung mit etwa 1 mg Na/ml 4 ml der Reagenslösung, filtriert nach 30 min durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit einer gesättigten alkoholischen Lösung des Tripelsalzes und trocknet bei 105° C. Faktor = 0,01448. — Für die *chelatometrische Titration* löst man den Niederschlag in wenig Wasser und fügt einige Milliliter Ammoniumcarbonatlösung, eine Pufferlösung mit dem p_H-Wert 9 und einen Überschuß an 0,01 n ÄDTA-Lösung hinzu, den man mit eingestellter Zink- oder Magnesiumsalzlösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator sofort wieder zurücknimmt. 1 ml 0,01 n ÄDTA-Lösung entspricht 0,230 mg Na. — B. Die *Bestimmung als Nickelsalz* wird völlig analog durchgeführt. Zur Herstellung des Reagenses verwendet man an Stelle von Kobaltacetat die gleiche Menge Nickelacetat. Der Faktor der gravimetrischen Bestimmung beträgt 0,01465.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 784—795. Univ. Graz (Österreich). G. DENK

Zur gravimetrischen Bestimmung des Kupfers kann nach D. PIRTEA und GH. BAIULESCU[1] ein Verfahren dienen, das auf der Kupferfällung mit *Natrium-p-aminosalicylat* beruht. Die neutrale oder mit Natronlauge neutralisierte Kupfer(II)-salzlösung wird bei Zimmertemperatur mit einer 20%igen Lösung des Reagenses

gefällt. Der grüne Niederschlag wird sofort durch einen Filtertiegel A 2 filtriert, zunächst mit einer 1%igen Lösung des Reagenses, dann mit Alkohol gewaschen und bei 110° C getrocknet. Der Faktor ist 0,17276.

[1] Comun. Acad. Rep. Pop. Romîne **7**, 427—429 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung von Beryllium in Gegenwart großer Mengen Aluminium haben I. V. Tananajev und Je. P. Ščeglova[1] auf Grund einer *Untersuchung des Systems $BeSO_4$-NaOH-H_2O ausgearbeitet.* Versetzt man eine 0,025 m $BeSO_4$-Lösung mit steigenden Mengen NaOH-Lösung, so bildet sich zunächst ein lösliches basisches Be-Salz. Erst wenn mehr als 1 Mol NaOH auf 1 Mol $BeSO_4$ zugesetzt worden ist, beginnt die Ausfällung, die beim Verhältnis NaOH:$BeSO_4$ = 1,8:1 vollständig ist. Die Niederschläge bestehen hier aus basischen Berylliumsulfaten wechselnder Zusammensetzung. Bei weiterem Zusatz (1,8—2,8 Mol NaOH auf 1 Be) bleibt das Be ungelöst im Niederschlag, das mit dem Be im Niederschlag verbundene SO_4 jedoch geht in Lösung. Wenn die NaOH-Konzentration der Lösung 0,025 Mol/l beträgt, beginnt die Auflösung des Berylliumhydroxydes. In 0,25 m NaOH-Lösung (12facher NaOH-Überschuß) ist alles Be in Lösung gegangen. Zum Unterschied vom Berylliumhydroxyd beginnt sich Aluminiumhydroxyd bei geringstem NaOH-Überschuß zu lösen. Versuche zeigen jedoch, daß eine vollständige Trennung beider Ionen durch verd. Natronlauge nicht zu erreichen ist. Bei einmaliger Behandlung mit 0,02 m NaOH-Lösung bleibt also etwas Aluminium im $Be(OH)_2$-Niederschlag, bei zweimaliger Behandlung gehen 1—1,5 mg Be verloren. Man kann die Ergebnisse jedoch zur Abtrennung der Hauptmenge Aluminium benutzen, indem man die Lösung mit Natronlauge bis zur Rosafärbung von Phenolphtalein versetzt [($Be(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ sind nun vollständig ausgefällt]. Dann fügt man der Lösung (100—210 ml) so viel weiteres Natriumhydroxyd zu, daß auf 1 g-Atom Al 1 Mol NaOH entfällt, wobei man so rechnet, als ob reines Aluminiumhydroxyd vorläge. Schließlich bringt man die Lösung mit weiterem NaOH auf die Konzentration 0,01 Mol NaOH/l. Man läßt 30 min unter häufigem Rühren stehen, filtriert (das noch mit Al verunreinigte) Be $(OH)_2$ ab, wäscht 2 mal mit Wasser nach, löst in Salzsäure und fällt in bekannter Weise das Aluminium als Oxinat. Im Filtrat muß das überschüssige Oxychinolin zunächst durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure zerstört werden, erst danach kann das Be befriedigend durch Ausfällen mit Ammoniak bestimmt werden. Das Verfahren ist zur Analyse von Al-reichen und Be-armen Legierungen geeignet. Es ist noch in Einzelheiten zu vervollständigen und entsprechend auszuarbeiten.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 671—676 (1957) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.). Ingenieurphysikal. Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Magnesium. L. Manna, D. H. Strunk und S. L. Adams[1] berichten über eine *flammenphotometrische Bestimmungsmethode von 1 bis 6 µg Magnesium* in einer 80%igen Acetonlösung. Die Methode läßt sich in Gegenwart von Aluminium, Calcium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Lithium, Kalium, Mangan, Nickel, Natrium und Blei durchführen, wenn 750 µg Ca/ml, 25 µg Al/ml und 2 m Essigsäure als spektrochemischer Puffer zu den Probelösungen gegeben werden. Die Verff. finden diesen Puffer am geeignetsten, nachdem sie in Versuchsreihen den Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie den mehrerer Anionen und Kationen auf die Intensität der Magnesiumlinie 285,2 mµ untersucht haben. Die Analysenmethode haben die Verff. außer an synthetischen Proben bei der *Magnesiumbestimmung in Kalkstein und Magnesit* erprobt, allerdings in den beiden letzten Fällen ohne Verwendung des Puffers, da dort die Konzentration

der störenden Ionen nur gering war. Bei ihren Untersuchungen benutzen die Verff. ein Beckmann DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz und Multiplier. Die Magnesiumlinie 2852 Å wird bei einer Spaltbreite von 25 μ gemessen, die Anregung erfolgt in einer Knallgasflamme (0,088 atü H_2-Druck, und 0,845 atü O_2-Druck).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1885—1887 (1957). Joseph E. Seagram & Sons, Inc. Louisville, Ky. (USA). F. ROSENDAHL

Zur Trennung des Strontiums von Calcium verwenden H. V. WEISS und W. H. SHIPMAN[1] die *Fällung mit Kaliumrhodizonat.* Durch eine einzige Fällung lassen sich 50 mg Strontium von bis zu 11 g Calcium abtrennen, wobei etwa 80% des Strontiums ausgefällt werden und etwa 99% des Calciums in Lösung bleiben. Die Güte der Trennung hängt von den Molverhältnissen an Strontium, Calcium und Kaliumrhodizonat ab. Die Verfasser haben mit dem radioaktiven Strontium-85 gearbeitet und weisen darauf hin, daß ihre neue Trennungsmethode schneller und leichter auszuführen ist, als die bisher übliche Trennung mit 75%iger Salpetersäure. Die Verff. geben zwei Methoden an, von denen sich die direkte Methode bei Calciummengen unter 0,4 g besser eignet als die modifizierte Methode. — *Direkte Methode.* Man versetzt die nicht mehr als 50 ml betragende Mischung aus Calcium- und Strontiumlösung mit frisch bereiteter, 0,2%iger wäßriger Kaliumrhodizonatlösung, zentrifugiert den Niederschlag ab, wäscht einmal mit 45 ml Wasser, löst in 1 bis 2 ml konz. Salzsäure, gibt 20 ml konz. Ammoniaklösung, 5 ml 10%ige Oxalsäurelösung und 5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und erhitzt 10 min lang. Die Oxalatfällung wird abfiltriert, man wäscht mit 20 ml heißem Wasser, trocknet 20 min bei 110° C, wägt und untersucht — bei Verwendung radioaktiven Strontiums — mit einem Zählgerät auf die Radioaktivität. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2%. — *Modifizierte Methode.* Man verfährt wie oben, gibt jedoch nach der Rhodizonatzugabe so viel Aceton zu, daß sich 2 Phasen bilden, läßt 30 min stehen und trennt die obere Phase ab. Die untere, wäßrige Phase wird zentrifugiert, man entfernt die überstehende Flüssigkeit, rührt die Fällung 2—3 min mit 45 ml absolutem Äthanol, zentrifugiert, wäscht mit dem gleichen Volumen Wasser und verfährt wie oben weiter ab Lösen der Fällung in Salzsäure.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1764—1766 (1957). U. S. Naval Radiolog. Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA). KLAUS BRODERSEN

Über die Mitfällung von Zink, Cadmium und Quecksilber mit Anthranilsäure berichten I. M. KORENMAN und M. N. BARYŠNIKOVA[1] auf Grund von Versuchen, die sie mit Mikromengen von Zn, Cd und Hg unter Zusatz der radioaktiven Isotope ^{65}Zn, ^{115}Cd und ^{203}Hg ausführten. Der Grad der Mitfällung wurde nach Filtration der Niederschläge durch Messen der Aktivität der Lösungen bestimmt. Allgemein wurden 0,2 ml Salzlösung (enthaltend 25 μg Me^{2+}) mit 1 ml Pufferlösung nach BRITTON und wechselnden Mengen Na-Anthranilat versetzt (Endvolumen 2,2 ml). Es zeigte sich, daß am leichtesten (und vollständigsten) Zn ausfällt, dann folgt Cd, während Hg die geringste Neigung zum Mitfallen aufweist. Alle 3 Elemente beginnen mit Anthranilsäure ab $p_H = 3{,}09$ (abwärts) auszufallen. Beim Cd hängt die ausgefallene Menge vom p_H-Wert ab: mit 20 mg Anthranilsäure fallen 20% Cd bei p_H 0,65 aus, jedoch 67% bei p_H 3,09. Da jedoch bei p_H 0,65 sehr viel mehr Anthranilsäure ausfällt und die mitgefallene Me^{2+}-Menge in erster Linie von der Menge der ausgefallenen Anthranilsäure abhängt, erzielt man bei niedrigem p_H-Wert allgemein eine viel vollständigere Mitfällung. Will man daher alle 3 Ionen vollständig ausfällen, so nimmt man viel Anthranilsäure (100 mg in 2—2,5 ml Lösung) und fällt bei möglichst niedrigem p_H-Wert (0,65). Die Mitfällung ist um so vollständiger, je

weniger vom betr. Ion (Hg) in die Lösung vorliegt und je mehr Anthranilsäure ausfällt. Man kann Zn auch aus größerem Volumen (100 ml) zu 93—95% mitfällen, wenn man auf $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g-Ion Zn 5—6 g Anthranilsäure (als Na-Anthranilat) verwendet.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 690—694 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevskij-Univ., Gorki. A. v. WILPERT

Ein Verfahren zur chelatometrischen Bestimmung von Zink, Blei und Cadmium unter Anwendung von Variaminblau als Redox-Indicator beschreiben L. ERDEY und L. PÓLOS[1]. Als vermittelndes Redoxsystem eignet sich das System Kaliumhexacyanoferrat(II)-Kaliumhexacyanoferrat(III). — *Ausführung.* Die zu untersuchende, Blei, Zink oder Cadmium enthaltende Lösung wird mit 50 ml Acetat-Essigsäurepufferlösung vom p_H-Wert 5,0 (19,2 g Na-Acetat + 29,5 ml 0,2 m Essigsäure mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt) und mit 0,5 ml 1%iger wäßriger Variaminblaulösung versetzt. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen K-Hexacyanoferratgemisch (siehe unten) wird die violett gefärbte Lösung bis zur Farblosigkeit mit 0,05 m ÄDTA-Lösung titriert. In der Nähe des Endpunktes muß langsam titriert werden. Beim Erwärmen der Lösung auf 50—60° C kann die Titration rascher beendet werden. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend. Alkali- und Erdalkalimetalle stören die Bestimmung nicht. In der Lösung kann nach Zugabe von Ammoniumchlorid-Ammoniumhydroxydpufferlösung und Eriochromschwarz T als Indicator Magnesium bestimmt werden. — *Bereitung der Kaliumhexacyanoferratmischung.* Die 0,1 m Lösungen von K-Hexacyanoferrat(II) und K-Hexacyanoferrat(III) werden im Verhältnis 4 : 1 unmittelbar vor der Titration gemischt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 458—462 (1957). Techn. Hochschule Budapest (Ungarn). H. ZIMMER

Zur komplexometrischen Bestimmung von Cadmium und Mangan verwenden R. BELCHER, M. A. LEONARD und T. S. WEST[1] Phthaleinkomplexon[2] als Indicator. Zur besseren Erkennung des Endpunktes werden die Farbstoffe Xylencyanol FF und Dimethylgelb zugesetzt. Die Cd-Bestimmung wird durch Al und Fe (bis 4%) nicht beeinflußt. Dagegen stören Mn, Cu, Ni, Ce^{III}, Ti^{II}, Sn^{II}. Bei der Mn-Bestimmung sind die Verhältnisse ähnlich, nur daß hier auch Fe^{III} stört. — *Arbeitsweise. Cadmium:* 25 ml 0,02 m Cadmiumsalzlösung werden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben nacheinander mit 4 Tropfen 0,5%iger Phthaleinkomplexonlösung (man suspendiert 0,5 g Reagens in Wasser, gibt einige Tropfen Ammoniak zu, bis eine klare Lösung erhalten wird, und verdünnt mit Wasser auf 100 ml), 2 Tropfen 0,1%iger Xylencyanol FF-Lösung, 5 Tropfen 0,1%iger Dimethylgelblösung, einigen ml Pufferlösung ($p_H \sim 10$) (54 g NH_4Cl + 550 ml konz. Ammoniak auf 1 l) und 5 ml Äthanol versetzt und mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum scharfen Farbumschlag von tief Rotviolett über Grau nach Grün titriert (der Titrationsendpunkt verläuft wie in allen Cd-ÄDTA-Titrationen etwas schleppend). — Die *Titration von Mangansalzlösungen* wird ganz ähnlich durchgeführt. Vor Zugabe der Pufferlösung wird jedoch ein Überschuß an ÄDTA-Maßlösung hinzugefügt, der dann mit 0,02 m $MnSO_4$-Lösung zurückgemessen wird. Die Titration ist beendet, wenn ein Farbwechsel von Grün nach Graugrün zu beobachten ist. — Verff. berichten außerdem noch über die Farben der Komplexe von Phthaleinkomplexon mit Quecksilber(II), Silber, Blei, Vanadium(IV) und (V), Kobalt, Gallium und Thallium(I).

[1] Chem. a. Ind. **1958**, 128—129. Univ. Birmingham (England). — [2] ANDEREGG, G., H. FLASCHKA, R. SALLMANN u. G. SCHWARZENBACH: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1953); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954). K. MACHNER

Zum Nachweis von Quecksilber(II)-sulfid empfiehlt N. Gantschew[1] Erhitzen mit Kaliumchlorat und Kaliumchlorid und Prüfen des Sublimats auf Quecksilber(II)-chlorid ($3\,Hg\,S + 4\,KClO_3 \rightarrow 3\,Hg\,SO_4 + 4\,KCl$; $HgSO_4 + 2\,KCl \rightarrow HgCl_2 + K_2SO_4$). — *Ausführung.* Man trägt die trockene Probe in eine einseitig zugeschmolzene Flasche ein, versetzt mit einem gut zerriebenen Gemisch an KCl und $KClO_3$ im Überschuß und erhitzt den mit der Substanz gefüllten Teil der Röhre, wodurch sich das gebildete $HgCl_2$ als weißer Ring an den kalten Teilen der Röhre absetzt; in diesem Ring wird Hg durch Befeuchten mit NaOH als gelber Niederschlag (HgO) identifiziert. Handelt es sich um sehr geringe HgS-Mengen, dann prüft man mit H_2S und kann an der Schwarzfärbung noch 0,00002 g HgS erkennen.

[1] Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk **9**, 19—21 (1956). [Bulgarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. Nat. Wirtsch., Stalin (Varna), Bulgarien.

O. Pollak v. Emhofen

Borsäure. E. Pungor und I. Konkoly Thege[1] berichten über Versuche, die sie in Zusammenhang mit der Arbeit von J. A. Dean und C. Thompson[2] über die *flammenphotometrische Bestimmung der Borsäure* durchgeführt haben. Die Emission der Borsäure wurde zwischen 440 und 570 mμ gemessen. Die Spektren von Borsäurelösungen in Wasser, 50%igem Äthanol, bzw. Methanol und in 1 m Salzsäure sind vom gleichen Charakter und stammen von derselben emittierenden Substanz; Die Zunahme der Emission mit wachsenden Alkoholkonzentrationen hängt nicht mit der Esterbildung zusammen. Die Emission nimmt bei höheren Methanolkonzentrationen ständig zu, dagegen hängt sie in äthanolischen Lösungen mittlerer Konzentrationen nicht oder kaum von der Alkoholkonzentration ab. Dean und Thompson haben also mit der Anwendung von Methanol keine glückliche Wahl getroffen. Die Emission einer alkoholischen, mit Schwefelsäure versetzten Borsäurelösung nimmt mit ansteigender Schwefelsäurekonzentration ab. Von Anionen stören Sulfat und Chlorid in molarer Konzentration nicht, Überchlorsäure erhöht die Emission und Natriumhydroxyd vermindert sie. Natriumhydroxyd inaktiviert einen Teil der Borsäure, und da aus den Versuchen hervorgeht, daß dies eine Folge von Salzbildung ist, wird es wahrscheinlich, daß die Inaktivierung irgend einer B-OH Gruppe zuzuschreiben ist. Die Störung durch verschiedene Anionen, ausgenommen der Perchloratwirkung ist eine Folge der Änderung der Oberflächenspannung und der inneren Reibung der zerstäubenden Flüssigkeit. Verdünnen der Lösung führt nicht immer zum Ausschalten der Störungen, besonders wenn sich die Emission nicht proportional mit der Konzentration ändert.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 39—47 (1957). Univ., Budapest. — [2] Analyt. Chemistry **27**, 42 (1955); vgl. diese Z. **148**, 210 (1955/56). J. Plank

S. Muto[1] entfernt Ionen, die die Borsäurebestimmung stören, durch Ionenaustausch. Die vorbereitete Lösung wird nacheinander durch Säulen mit Amberlite IR 120 in H-Form bzw. Amberlite IRA 400 in Cl-Form geschickt. Abmessungen der Säulen sind nicht angegeben. — *Aufschluß der Proben.* Wenn der Aufschluß mit Säure erfolgen kann, wird die Probe in einem 100 ml-Kolben mit einem kleinen Überschuß an 6 n Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn ein Aufschluß mit Soda notwendig ist, wird die Schmelze in einem Überschuß von 6 n Salzsäure gelöst. — *Titrimetrische Bestimmung.* Diese erfolgt nach der Behandlung mit den Ionenaustauschern bei Vorliegen von 1—5 mg B nach dem verbesserten Verfahren von F. J. Foote[2]. Die in einem 300 ml-Kolben enthaltene Lösung (100 ml) wird nach Zusatz von 1 Tropfen 0,1%iger äthanolischer Lösung von p-Nitrophenol mit 1 n Natronlauge bis zur Gelbfärbung des Indicators und dann mit 1 Tropfen 1 n Salzsäure versetzt. Die Lösung wird erwärmt und bei vermindertem

Druck etwa 2—3 min lang eingedampft. Wenn die Lösung sich wieder gelb färbt, wird noch einmal 1 Tropfen Salzsäure zugefügt. Nun werden 0,05 n Natronlauge bis zur eben sichtbaren Gelbfärbung, dann 2 g Mannit und 5 Tropfen 0,1% ige äthanolische Phenolphthaleinlösung zugegeben. Bei der Titration mit 0,05 n Natronlauge wird die Farbe der Lösung gelbbraun. Die Farbe des Phenolphthaleins erscheint bei p_H 8,0; der Neutralisationspunkt des Mannit-Borsäurekomplexes liegt bei p_H 7,6. Daher wird der Endpunkt der Titration durch das Auftreten der gelbbraunen Farbe in der Lösung angezeigt. — *Colorimetrische Bestimmung.* Nach den abgeänderten Verfahren von J. A. Naftel[3] bzw. L. Silverman und K. Trego[4] wird nach der Austauscherbehandlung eine Menge mit 1—5 μg B abpipettiert. In einer Porzellanschale von 50 ml Inhalt wird die Probe mit 0,2 g Soda versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und mit 2 ml Salzsäure-Oxalsäure angesäuert (1 Raumteil 6 n Salzsäure wird mit 4 Raumteilen gesättigter Oxalsäurelösung gemischt). Nun wird auf dem Wasserbade bei 55 $\pm$ 2° C eingedampft und der Rückstand wird noch 30 min bei dieser Temperatur belassen. Die rote Farbe des Rückstandes entsteht durch vorher zugesetzte acetonische Lösung von Curcumin. (Eine Lösung von 62,5 mg Curcumin in 5 ml Diäthylglykolmonomethyläther wird mit Aceton auf 500 ml verdünnt). Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit Aceton, das über Calciumoxyd destilliert ist, behandelt. Die gefärbte Lösung wird 20 min lang mit 3000 U/min zentrifugiert, und dann wird die klare Lösung bei 520 mμ colorimetriert. Eisen und Aluminium stören. — *Anwendungsbeispiele.* Kotoit, Paigeit und Turmalin sind nach diesem Verfahren auf ihren Borgehalt untersucht worden. Das Filtrat des Aufschlusses wird auf 100 ml verdünnt. 50 ml davon werden nach der Austauscherbehandlung zur titrimetrischen Borbestimmung benutzt. Zur colorimetrischen Bestimmung werden 5 ml des Filtrates auf 100 ml verdünnt, davon werden 10 ml mit dem Austauscher behandelt. Von dem auf 250 ml aufgefüllten Durchlauf werden 25 ml colorimetriert. Die Ergebnisse sind zufriedenstellend.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 881—885 (1957). Gunma Univ., Kiriu (Japan). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 39 (1932); vgl. diese Z. **92**, 130 (1933). — [3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 407 (1939); vgl. diese Z. **123**, 378 (1942). — [4] Analyt. Chemistry **25**, 1264 (1953); vgl. diese Z. **145**, 54 (1955). R. Klement

Für die indirekte komplexometrische Aluminiumbestimmung empfehlen M. Houda, J. Körbl, V. Bažant und R. Přibil[1] Xylenolorange als Indicator[2]. Bei Anwendung von $Pb(NO_3)_2$-, $ZnSO_4$- oder $Th(NO_3)_4$-Lösung zur Rücktitration des ÄDTA-Überschusses gibt der Indicator sehr scharfe Farbumschläge. Der ÄDTA-Aluminiumkomplex bildet sich in schwach saurer bis verhältnismäßig stark saurer (0,1 n salpetersaurer) Lösung quantitativ; durch große Mengen von Neutralsalzen bedingte Verzögerungen in der Bildung des Komplexes werden durch Aufkochen aufgehoben. Bei p_H 5 und höheren p_H-Werten ist die Komplexbildung infolge hydrolytischer Spaltung des Aluminiumsalzes unvollständig. Von den oben genannten Metallsalzlösungen ist die Bleinitratlösung zur Rücktitration des ÄDTA-Überschusses am besten geeignet; in Anwesenheit größerer Sulfatmengen muß man nur darauf achten, vor jedem neuen Zusatz der Maßflüssigkeit die vollständige Auflösung des $PbSO_4$-Niederschlages abzuwarten. Alle Titrationen sind ohne Einbuße an Genauigkeit neben hohen Konzentrationen an Alkali- und Ammoniumsalzen sowie neben verhältnismäßig großen Mengen von Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Salzen ausführbar. Bei Anwendung der Rücktitration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung stört auch Manganat nicht. — *Ausführung. Rücktitration mit Bleinitratlösung.* Man versetzt die schwach saure Aluminiumsalzlösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung, kocht auf, wenn größere Neutralsalzmengen

zugegen sind, und kühlt dann ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 100 ml gibt man 1—3 Tr. 0,5%ige Xylenolorangelösung und so viel festes Hexamethylentetramin zu, bis die hellgelbe Indicatorfarbe zu verblassen beginnt ($p_H \sim 5$). Dann titriert man mit 0,05 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag Gelb → Rotviolett. Der Farbumschlag ist zunächst reversibel, nach etwa 10 min vollzieht sich aber eine Farbänderung in intensives Rosenrot, das mit ÄDTA-Lösung nicht mehr in Gelb zurückverwandelt werden kann. — *Die Rücktitration mit Zinksulfatlösung* erfolgt unter den gleichen Umständen wie mit $Pb(NO_3)_2$-Lösung, man muß nur für gute Pufferung mit Urotropin sorgen. — Bei der *Rücktitration mit Thoriumnitratlösung* arbeitet man optimal bei p_H 2,5—3,5. Oberhalb p_H 4 (Acetatpuffer) ist die Titration nicht mehr durchführbar.

[1] Chem. Listy **51**, 2259—2265 (1957) [Tschechisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. u. Forsch.-Inst. Pharm. u. Biochem., Prag (ČSR). — [2] Körbl, J., R. Přibil u. A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); Körbl, J., u. R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957); **158**, 210 (1957).

A. Kurtenacker

Die chromatographische Trennung von Radioisotopen der Seltenen Erden an Kationenaustauschern untersuchen A. K. Lavruchina, F. I. Pavlockaja, A. A. Pozdnjakov und I. M. Grečiščeva[1]. In mehreren graphischen Darstellungen zeigen Verff. Ergebnisse, die sie an Dowex 50-Säulen erhalten haben, wenn sie bei etwa 80—90° C mit 3,6%igen Ammoniumlactatlösungen (p_H 3,4) eluierten. Es werden alle Elemente der Gruppe gut getrennt, sie können durch Messung der Halbwertszeit radiometrisch in den Fraktionen des Eluats bestimmt werden. In weiteren Versuchen prüfen Verff. den Einfluß der Konzentration auf die Elutionsgeschwindigkeit und die Form der Maxima im Elutionsdiagramm. Verff. stellen eine starke Zunahme der Elutionsgeschwindigkeit und steilere Maxima beim Übergang zu kleineren Konzentrationen fest (bis zu $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ g/ml) und erklären dies mit Verschiebungen des Komplexgleichgewichtes in der Säule. (Verff. geben allerdings auch nicht erklärbare Abweichungen zu.) Einen ähnlichen Einfluß auf die Elutionsgeschwindigkeit und eine Abnahme des Auflösungsvermögens der Säule fanden Verff., wenn eine oder mehrere Komponenten in größerem Überschuß vorhanden sind.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 82—87 (1958) [Russisch]. Vernadski-Inst., Akad. Wiss. UdSSR.

H. Wunderlich

Die Abhängigkeit des Redoxpotentials für Cer(IV)/Cer(III)-lösungen von der Art des Anions erörtern E. Wadsworth, F. R. Duke und C. A. Goetz[1] an Literaturdaten. Für Sulfatlösungen wird eine gute Übereinstimmung der potentiometrischen mit spektralphotometrischen Daten von T. J. Hardwick und E. Robertson[2] festgestellt, wenn Sulfatkomplexbildung und Hydrolyse berücksichtigt werden. Für Sulfatlösungen der Ionenstärke 2 wird $E_0 = -1{,}74$ V erhalten. Für Perchlorat-, Nitrat- und Chloridlösungen reichen die bisherigen Daten zu einer quantitativen Deutung nicht aus.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1824—1825 (1957). State Coll., Ames, Iowa (USA). — [2] Canad. J. Chem. **29**, 818 (1951).

K. Cruse

Eine Methode zur photometrischen Bestimmung geringer Thoriummengen beschreiben E. Tomic und H. Khalifa[1]. Als geeignetes und empfindliches Reagens dient Quercetin, das eine Bestimmung von Thorium in Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses an Eisen, Uran und Seltenen Erden gestattet. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,1 μg bis 6 μg Th erfüllt. Höher konzentrierte Lösungen müssen verdünnt werden. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung, die nicht mehr als die zehnfache Menge Seltener Erden und Uran, sowie nicht mehr

als 100 μg Eisen enthalten soll, wird auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 2 ml 0,1 m Salzsäure aufgenommen, in einen 10 ml-Meßkolben übergeführt und mit 1 ml 0,4 m Ascorbinsäurelösung sowie einer Spatelspitze Kaliumrhodanid versetzt. Nach dem Zusatz von 3 ml 0,1%iger Quercetinlösung in Äthanol wird gut durchgemischt, mit Pufferlösung (p_H 5,6), bestehend aus 1 Teil 0,2 n Essigsäure und 9 Teilen 0,2 n Na-Acetatlösung aufgefüllt. Die Messung erfolgt im Bereich zwischen 425 mμ und 450 mμ. Bei 445 mμ ist der Einfluß der Fremdionen geringer als bei der optimalen Wellenlänge von 430 mμ für reine Thoriumlösungen. — Eisenmengen über 100 μg werden durch Ausäthern aus 6 n salzsaurer wäßriger Lösung entfernt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 668—676. II. Univ. Wien. H. Zimmer

Analytik des Plutoniums. Ch. F. Metz[1] gibt eine ausführliche Übersicht, die besonders auch deshalb wertvoll ist, weil verschiedene bisher unveröffentlichte oder an schwer zugänglichen Stellen beschriebene Methoden mit berücksichtigt sind. Es werden u. a. behandelt die Methoden zur Trennung des Plutoniums von Begleitstoffen durch Fällung, Ionenaustausch oder Lösungsextraktion, die verschiedenen Wertigkeitsstufen, die Redoxpotentiale (potentiometrische Titrationen), die Absorptionsspektren, das polarographische Verhalten (Pu^{III} gibt keine polarographische Stufe, was die Bestimmung von U, Ti, V usw. neben Pu ermöglicht), die spektrochemischen Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen (nach Entfernung des Pu durch die Carrier-Destillationsmethode oder die Extraktionsmethode als Kupferronkomplex) und schließlich die Radioanalyse, die die Bestimmung von Pu-Konzentrationen im Bereich von μg/Liter und außerdem die Bestimmung der Isotopen ^{238}Pu und ^{239}Pu nebeneinander ermöglicht (58 Literaturzitate).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1748—1756 (1957). Univ. Los Alamos, N. M. (USA). E. Förster

Plutonium(IV) läßt sich nach F. L. Moore und J. E. Hudgens jr.[1] mit einer 0,5 m Lösung von 2-Thenoyltrifluoraceton in Xylol aus salpetersaurer Lösung extrahieren und radiochemisch durch seine α-Strahlung bestimmen. 99 $\pm$ 3% des Plutoniums werden gefunden. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 13 ml konz. Salpetersäure, erhitzt zum gelinden Sieden, hält die Temperatur 5 min knapp unter dem Siedepunkt und füllt dann zur Marke auf. Die Lösung soll nun etwa 2 m an HNO_3 sein. — Enthält die Substanz störende Beimengungen, z. B. SO_4^{2-} oder polymerisierte Pu^{IV}-Verbindungen, so gibt man zu 1 ml der Probelösung 0,4 ml konz. Salzsäure, 0,1 ml einer Lanthansalzlösung als Sammler (5 mg/ml), 0,3 ml 5 m Hydroxylammoniumchloridlösung und 0,4 ml 27 m Flußsäure. Nach 5 min zentrifugiert man 3 min, gibt wieder 0,1 ml der Lanthanlösung hinzu, läßt 5 min stehen und zentrifugiert nochmals 3 min. Dann saugt man die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht unter Zentrifugieren den Niederschlag zweimal mit jeweils 0,5 ml einer Lösung, die 1 m an HNO_3 und HF ist. Man löst den Niederschlag von Lanthanfluorid, der das Plutonium enthält, mit 0,3 ml 2 m Aluminiumnitratlösung und 1 ml 2 m Salpetersäure. — 1 ml der nach einer der beiden Methoden vorbehandelten Probenlösung wird mit 3 ml 2 m Salpetersäure und 1 ml 1 m Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt und 5 min auf 80° C erhitzt. Man bringt das Volumen mit 1 m Salpetersäure auf 4 ml und spült dann die Lösung mit 2 ml 1 m $NaNO_2$-Lösung in einen 30 ml-Scheidetrichter. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, schüttelt man 10 min mit dem gleichen Volumen einer 0,5 m Lösung von 2-Thenoyltrifluoraceton in Xylol und wäscht die organische Schicht 3 min mit dem gleichen Volumen 1 m Salpetersäure. Durch 2 min langes Schütteln mit dem gleichen Volumen an 10 m Salpetersäure holt man das Plutonium wieder aus der organischen Phase heraus.

Aus dieser Lösung kann vorhandenes Radiozirkonium oder Protaktinium mit der 2-Thenoylfluoracetonlösung extrahiert werden. Man zentrifugiert die salpetersaure Lösung 1 min, dampft einen aliquoten Teil auf einem Platinblech zur Trockne ein, erhitzt zur dunklen Rotglut und mißt die α-Strahlung.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1767—1770 (1957). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).
G. Denk

Zur photometrischen Bestimmung geringer Thalliummengen mit Rhodamin B trennt H. Onishi[1] das Thallium von den störenden Elementen durch Extraktion als Dithizonat mit Chloroform ab. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung (mit 1—10 μg Thallium in 30 ml), die 0,1 n an Schwefelsäure sein soll, wird mit 10 ml Ammoniumcitratlösung (20 g in 100 ml Wasser) versetzt und der p_H-Wert mittels Thymolblaus unter Zugabe von Ammoniaklösung (1 : 1) auf p_H 10 eingestellt. Man gibt 15 ml Kaliumcyanidlösung (10 g in 100 ml Wasser) zu, versetzt nach einigen Minuten mit 5 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (20 g in 100 ml Wasser) und 3 ml Ammoniaklösung (1 : 1) und läßt einige Minuten stehen. Ist die Lösung durch den Indicator rot gefärbt, so wird einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung eine blaue Färbung annimmt. Die Lösung wird 3mal mit 10 ml Dithizonlösung (0,50 g in 500 ml redest. Chloroform) extrahiert. Man verwirft die wäßrige Phase und wäscht den Chloroformauszug mit 10—20 ml Ammoniaklösung (1 : 1000) und mit 10—20 ml Wasser. Anschließend schüttelt man den Auszug 2mal mit je 10 ml Salpetersäure (1 : 100) 1 min aus, trennt die wäßrige Phase, versetzt mit 0,50 ml Schwefelsäure (1 : 5) und dampft bis zum Rauchen ein. Läßt das Aussehen des Rückstandes auf das Vorhandensein organischer Substanzen schließen, so fügt man 20 mg Ammoniumpersulfat zu und erhitzt nochmals. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5,0 ml 2 n Salzsäure und 1 ml gesättigtem Bromwasser und erhitzt bis zum Verschwinden der Bromfarbe. Nach neuerlichem Abkühlen füllt man im Meßkolben auf 10 ml mit 2 n Salzsäure auf, gibt 1 ml Rhodamin B-Lösung (0,20 g in 100 ml Wasser) zu und extrahiert 1 min mit 10 ml Benzol. Die benzolische Phase wird anschließend 2 min zentrifugiert, worauf man die Absorption des klaren Auszuges bei 560 mμ gegen Benzol mißt. Der Thalliumgehalt der Lösung wird einer Eichkurve entnommen. Bei geringen Tl-Gehalten ist eine empirische Korrektur von + 10% erforderlich. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 567—571 (1957). Gov. Ind. Res. Inst., Nagoya, Kita-ku (Japan).
H. Zimmer

H. Onishi[1] hat auch eine *fluorimetrische Methode der Thalliumbestimmung* geprüft, wobei er die Probenvorbereitungstechnik beibehält, die er bereits früher für die oben beschriebene photometrische Thalliumbestimmung vorgeschlagen hat[2]. Das Thallium wird als Rhodamin B-chlorothallat mit Benzol extrahiert, die Fluorescenzintensität der Lösung wird bei 580 mμ gemessen. Der Verf. benutzt ein Spektralphotometer (Hitachi EPV-2) mit Fluorescenzzusatzgerät. Zur Anregung dient das Licht der Quecksilberlinie 365 mμ, als Intensitätsnormal die Fluorescenzstrahlung einer 0,0020%igen wäßrigen Rhodamin B-Lösung. Es können Thalliumgehalte bis zu 1 μg erfaßt werden. Um Störungen durch dritte Elemente nach Möglichkeit zu vermeiden, empfiehlt der Verf., das Thallium vor der eigentlichen Analyse durch eine Dithizon-Chloroform-Extraktion abzutrennen. Die fluorimetrische Methode bringt gegenüber der photometrischen keinen Vorteil. Der Verf. weist im Gegenteil darauf hin, daß sie unempfindlicher und gegen Temperaturschwankungen störanfälliger ist.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 827—828 (1957). — [2] Vgl. das vorstehende Referat.
F. Rosendahl

Zirkonium. In einer vorläufigen Mitteilung berichten A. Schneer und H. Hartmann[1] über *zwei neue maßanalytische Methoden zur Bestimmung von Zirkonium.* Zirkonium wird aus 6 n salzsaurer Lösung als mandelsaures Salz [$Zr(C_6H_5CHOHCOO)_4$] gefällt, der ausgewaschene Niederschlag am Glasfilter mit Sodalösung aufgelöst und mittels alkalischer Kaliumpermanganatlösung bei Raumtemperatur oxydiert. Nach 10—15 min wird angesäuert und nach Anwärmen auf 60° C wird überschüssige Oxalsäure zugesetzt und deren Überschuß mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gemessen. Die Oxydation verläuft nicht ganz stöchiometrisch nach der angenommenen Gleichung: $C_6H_5CHOHCOOH + 2O = C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O$, daher sind für 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ statt 0,5701 mg Zr 0,5136 mg zu rechnen. Die Methode ist zur Bestimmung von 2—50 mg Zr mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% relativ geeignet. Ebenso kann Zirkonium als p-brommandelsaures Salz gefällt und der Niederschlag verarbeitet werden. Für Zr-Mengen unterhalb 2 mg kann der aus mandelsaurem oder p-brommandelsaurem Zirkonium bestehende Niederschlag mit Natriumdichromat in konz. Schwefelsäure bei 90—100° C binnen 20 min zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden. Der Überschuß an Natriumdichromat wird mit einer Eisen(II)-sulfatmaßlösung bestimmt. Da in diesem Fall die Mandelsäure vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd oxydiert wird, sind 34 Äquivalente Sauerstoff nötig und daher entspricht 1 ml 0,1 n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung 67,07 μg Zr. Die Genauigkeit beträgt —2 bis —5% relativ.

[1] Magyar Kémiai Folóyirat **63**, 295—296 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ., Budapest. J. Plank

Eine neue Mikrokristallreaktion auf Ammoniak beschreibt M. Oosting[1]. Die Reaktion beruht auf der Schwerlöslichkeit von Ammoniumperchlorat in konz. Perchlorsäure. — *Ausführung.* In einem Mikroexsiccator nach Schroeder van der Kolk wird 1 Tropfen Ammoniumchloridlösung mit 1 Tropfen 4 n Kalilauge versetzt. Mit einem Objektträger, an dem ein kleiner Tropfen 70%iger Perchlorsäure hängt, wird der Exsiccator abgedeckt. Man läßt das Reaktionsgemisch einige Minuten bei 40° C stehen und erhält kleine rhombusförmige Kristalle von NH_4ClO_4, die durch Erhitzen bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen und anschließendes Abkühlen umkristallisiert werden können und dann sehr deutlich zu erkennen sind. Es lassen sich noch 0,3 μg NH_4^+ (als NH_4Cl) in 0,03 ml Wasser nachweisen. Die Grenzkonzentration ist also 1:100000.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 132 [Holländisch]. Anal. Inst. T.N.O. Ryswijk (Holland). K. Machner

Für die rasche volumetrische oder colorimetrische Bestimmung von Ammoniak verwenden R. C. Blinn und F. A. Gunther[1] die Bildung des tiefblauen Tetramminkupferkomplexes. Beim volumetrischen Verfahren wird eine Aufschlämmung von Kupfercarbonat mit der sodaalkalischen Probenlösung bis zur klaren Lösung titriert, während bei der colorimetrischen Analyse eine Aufschlämmung von Kupfercarbonat mit der alkalischen Ammoniumsalzlösung versetzt wird. Nach der Filtration wird in der Lösung die Konzentration des Kupfers gemessen. Metalle, die Ammoniakkomplexe bilden, stören. — *Ausführung. a) Titration.* Die Probe mischt man mit so viel 0,2 m Schwefelsäure, daß alle Ammoniumsalze gelöst werden und filtriert. Unmittelbar vor der Titration gibt man einen Überschuß an calcinierter Soda hinzu und filtriert durch Baumwolle in eine 5—10 ml-Bürette. Währenddessen mischt man 1 ml einer 10%igen Sodalösung mit einer geeigneten Menge (0,25, 0,5, 1 ml usw.) einer gegen Ammoniumsalze eingestellten Kupfersulfatlösung (3,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 100 ml H_2O) und titriert dann, bis die Kupfercarbonataufschlämmung in eine klare blaue Lösung übergegangen ist. — *b) Colorimetrie.* Man mischt 10 ml einer 4%igen Sodalösung, 2 ml Kupfersulfatlösung (10 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

in 100 ml H_2O), 1 ml der Probelösung und 1 ml Calciumnitratlösung [22 g] $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 100 ml H_2O und filtriert. Die Extinktion der Lösung mißt man bei 700 mμ oder vergleicht die Farbintensität visuell mit Standardproben. — Sowohl bei der volumetrischen als auch bei der colorimetrischen Bestimmung stellt man mit Ammoniumsalzlösung bekannten Gehalts Eichkurven auf.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1882—1883 (1957). Univ. Riverside, Calif. (USA).
G. Denk

Zur Bestimmung des Anions der Nitrohydroxylaminsäure ($N_2O_3^{2-}$) haben J. Vepřek-Šiška, F. Šmirous und V. Pliška[1] ein *colorimetrisches Verfahren* entwickelt, das auf der Reaktion mit Tetracyanonickelat und Messung der Farbintensität des entstandenen Cyanonitrosokomplexes beruht. Das Farbmaximum wird im kochenden Wasserbad nach 10 min erreicht. Die Farbe ist in 0,25 n NaOH-Lösung mindestens 7 Std, in 0,01 n NaOH-Lösung mindestens 3 Std beständig. Im Konzentrationsbereich 20—120 mg $Na_2N_2O_3$ je 100 ml Lösung ist die Eichkurve eine Gerade. Der Bestimmungsfehler beträgt $+2{,}7\%$. Störend wirken nur Stoffe, die Nitroxyl abspalten. Dazu gehören in etwa 0,25 n NaOH-Lösung Hydroxylamin oder Hydroxylaminsulfonate. In 0,01 n NaOH-Lösung unterbleibt die Störung weitgehend, so daß die $N_2O_3^{2-}$-Bestimmung selbst neben dem 50fachen Überschuß an Hydroxylaminiumsulfat möglich ist. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve ergänzt man 0,1—5 ml einer Lösung, die 150—200 mg $Na_2N_2O_3$ in 100 ml enthält, mit Wasser auf 5 ml, gibt 3 ml 1 n Natronlauge und 2 ml 0,1 m $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung zu, erhitzt 20 min im kochenden Wasserbad, füllt nach dem Abkühlen auf 25 ml auf und mißt die Extinktion unter Verwendung eines blaugrünen Filters (Ilford H 603). — Die Gehaltsbestimmung der *Standard*lösung von $Na_2N_2O_3$ geschieht maßanalytisch durch Feststellung des zur Überführung in Nitrat erforderlichen Permanganatverbrauches. Da das in den $Na_2N_2O_3$-Lösungen stets vorhandene Nitrit ebenfalls Permanganat verbraucht, ist eine 2. unabhängige Bestimmung notwendig. Dazu eignet sich die Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes durch Reduktion mit Devarda'scher Legierung. Im einzelnen verfährt man so, daß man 25 ml der etwa $0{,}1\%$igen $Na_2N_2O_3$-Lösung in ein Gemisch von 100 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung und 10 ml 5%iger Natronlauge eingießt, nach 20 min mit 10 ml Schwefelsäure (1:10) ansäuert, nach weiteren 20 min den Permanganatüberschuß mit Überschuß an Oxalat reduziert und schließlich das unverbrauchte Oxalat mit Permanganatlösung zurücktitriert. Weitere 25 ml der ursprünglichen Lösung werden wie angegeben in überschüssige alkalische Permanganatlösung einfließen gelassen. Nach 30 min macht man mit 25 ml 30%iger NaOH-Lösung stark alkalisch, gibt 2 g Devarda'sche Legierung zu und verfährt in bekannter Art weiter.

[1] Chem. Listy **52**, 43—46 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR).
A. Kurtenacker

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Als Testsubstanz für mikrochemische Elementaranalysen organischer Verbindungen empfiehlt W. H. Smith[1] *5-Chlor-4-hydroxy-3-methoxybenzylisothioharnstoffphosphat* (Summenformel $C_9H_{14}ClN_2O_6SP$; Molekulargewicht 344,73). Die Verbindung enthält außer Jod alle Elemente, die in den in Gebrauch befindlichen 7 mikrochemischen Standards des Bureau of Standards vorhanden sind. Der Stoff schmilzt bei etwa 175° C unter Zersetzung. Da er an feuchter Luft etwas Feuchtigkeit aufnimmt, soll er vor der Benutzung bei 105° C im Vakuum zur Gewichts-

konstanz gebracht werden. Die Darstellung der Verbindung ist in der Originalarbeit genau beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 149—150 (1958). Nat. Bur. Standards, Washington, D. C. (USA). K. MACHNER

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen. M. VEČEŘA, D. ŠNOBL und L. SYNEK[1] haben ein Schnellverfahren ausgearbeitet[2], dessen *Prinzip des Verfahrens* wie folgt skizziert wird. Die in ein Platinschiffchen eingewogene Substanz (etwa 3 mg) wird in einem kurzen Quarzrohr und einem

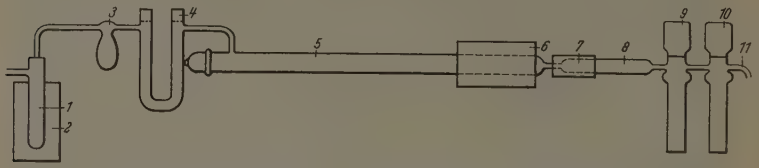


Abb. 1. Schema der Apparatur zur C-H-Mikrobestimmung. *1* Röhrchen mit Katalysator, *2* Ofen (650° C), *3* Blasenzähler, *4* U-Rohr mit Ascarit und Anhydron, *5* Quarzrohr, *6* Ofen (700° C), *7* Elektrischer Heizkörper, *8* H-Absorptionsröhrchen, *9* Röhrchen für Absorption der Stickoxyde, *10* CO_2-Absorptionsröhrchen, *11* Gummischlauch

langsamen Strom von gereinigtem Sauerstoff durch katalytische Wirkung von Kobalt(II,III)-oxyd (Co_3O_4)[3] möglichst schnell verbrannt. Die Halogene und Schwefeloxyde werden durch eine innerhalb des Verbrennungsrohres befindliche Silberschicht zurückgehalten, die Stickstoffoxyde werden durch aktiviertes Mangandioxyd außerhalb des Verbrennungsrohres absorbiert. Das Wasser wird durch Anhydron (Magnesiumperchlorat) in einem offenen, das Kohlendioxyd durch Ascarit (Natronasbest) in einem verschließbaren Absorptionsgefäß abgefangen. Nach kurzem Spülen der ganzen Anlage (gewöhnlich genügen 5—7 min) werden die beiden Absorptionsgefäße abgenommen und ihre Gewichtszunahme festgestellt. — Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Sauerstoff aus einer Stahlflasche wird durch eine Schicht des Verbrennungskatalysators, die in einem elektrischen Ofen auf etwa 600° C erhitzt wird, gereinigt. Der Blasenzähler und die Trocknungseinrichtung sind nach F. PREGL[4] ausgeführt. Das Quarzrohr, das je 3 cm lange Schichten von Silberwolle und Verbrennungskatalysator enthält, ist an beiden Enden mit Schliffen versehen. Das Rohr wird durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen. Das Wasserabsorptionsröhrchen ist prinzipiell nach PREGL in offener Ausführung gebaut. Es wird über ein Drittel seiner Länge durch einen elektrischen Hilfsofen auf rund 100° C erwärmt. Das Kohlendioxydabsorptionsröhrchen (Abb. 2) ist verschließbar. Genauso ist das Gefäß zur Absorption der Stickstoffoxyde gebaut und bemessen. Die Absorptionsgefäße werden untereinander durch Gummischläuche oder Schliffe verbunden, der Anschluß des H-Apparates an das Verbrennungsrohr erfolgt jedenfalls durch einen Schliff. Durch die Einführung von Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator gelingt es, alle bekannten Schwierigkeiten bei der Verbrennung zu beseitigen. Bei Anwendung von nur 0,2 g dieses Oxyds auf einer 3 cm langen Asbestschicht, die auf 650—700° C erhitzt wird, und einem Sauerstoffstrom von

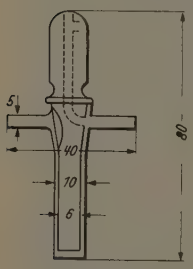


Abb. 2. CO_2-Absorptionsröhrchen. Die Maße sind in Millimeter angegeben

12 ml/min sind zahlreiche, auch sublimierende, flüssige und Methan abspaltende Substanzen innerhalb 3—5 min quantitativ verbrannt worden. Man kann die Verbrennungsgeschwindigkeit so weit steigern, daß leichte Explosionen auftreten, ohne dabei die Genauigkeit der Analysenresultate zu beeinträchtigen. Man braucht die angegebene Temperatur weder peinlich konstant zu halten noch zu überwachen. Daneben ist dieser Katalysator bei der angeführten Arbeitstemperatur vollständig halogen- und schwefelfest und seine Wirksamkeit läßt mit der Zeit nicht nach, so daß er meistens das Verbrennungsrohr überlebt. — Das beschriebene Verfahren ist mit den entsprechenden Testsubstanzen gründlich überprüft worden. Bei zweckmäßiger Arbeitseinteilung kann mit einer Apparatur alle 12 min je eine Analyse vollendet werden. Die durch statistische Bewertung von 75 Analysenresultaten bestimmte Genauigkeit kommt anderen bisher veröffentlichten Methoden gleich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 9—27. Forsch.-Inst. organ. Synthesen Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Die gleiche Analysenmethode beschreiben M. Večeřa u. L. Synek: Chem. Listy **51**, 2266—2276 (1957) [Tschechisch]. — [3] Synek, L., u. M. Večeřa: Chem. Listy **51**, 1551 (1957); vgl. diese Z. **161**, 281 (1958). — [4] Die quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von H. Roth, 6. Aufl. Wien: Springer-Verlag 1947. K. Machner

Ein Schnellverfahren zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluororganischen Verbindungen wird von N. E. Gelman, M. O. Koršun und N. S. Ševeleva[1] beschrieben. Man absorbiert das Fluor dabei durch eine Schicht von geglühtem MgO, welches das Fluor besser zurückhält als Bleioxyde, $PbCrO_4$, NaF oder KF. — *Ausführung.* Man vermischt MgO mit feinem (0,5 mm) oder gröberem (1—$1^1/_2$ mm) Bimsstein (1 g je $^1/_2$ g MgO) und glüht das Gemisch im Röhrenofen bei 1100—1150° C (bei 1600° C verliert MgO viel von seiner Aktivität). Zur Durchführung der Analyse dient der übliche Verbrennungsapparat nach Koršun. Man bringt in das Quarzglührohr eine Quarzhülse mit Siebboden, zu $^1/_3$ mit geglühtem MgO gefüllt, schiebt anschließend ein Quarzröhrchen mit der Einwaage, bestreut mit MgO, in die Hülse und beginnt die Verbrennung. CO_2 und H_2O werden in den angeschlossenen Absorptionsapparaten mit Anhydron und Ascarit zurückgehalten. Bei der pyrolytischen Verbrennung genügen 5 cm MgO-Schicht, nur bei sehr leicht flüchtigen Flüssigkeiten (unterhalb 50° C siedend) ist eine MgO-Schicht von 12 bis 13 cm erforderlich und ausreichend bei Stoffen mit über 70% F, wobei die flüssigen leichtsiedenden Stoffe in zugeschmolzenen Ampullen einzubringen sind (das zugeschmolzene Ampullenende ist mit einem Glasstab im Verbrennungsröhrchen abzubrechen). Bei sehr leichtflüchtigen Flüssigkeiten empfiehlt sich Eiskühlung des Verbrennungsrohres an der Stelle, wo die Einwaage liegt (zwecks Verlangsamung der Verdampfung). In diesen Fällen soll die Verbrennung 15 –20 min dauern, höher siedende Flüssigkeiten oder Pulver werden in offener Ampulle in 10—15 min verbrannt. Die Bestimmung dauert 60—70 min. Schwefel, Bor, Phosphor, Silicium und Metalle (ausgenommen Alkalien und alkalische Erden) werden vom MgO zurückgehalten und stören nicht. Stickoxyde werden von einem trocknen Adsorbens außerhalb des Verbrennungsrohres absorbiert. Die Verbrennung wird in trocknem Sauerstoffstrom durchgeführt. In Anwesenheit anderer Halogene ist eine 4—5 cm lange Schicht von metall. Silber einzuführen, die auf 550—650° C erhitzt wird. Man verbrennt allgemein bei 900° C, damit das gebildete $MgCO_3$ völlig zersetzt wird. — Will man aus derselben Einwaage auch das *Fluor* bestimmen, so setzt man Einwaage und Röhrchen mit MgO (ohne Bimsstein) getrennt ins Verbrennungsrohr und bestimmt die Menge Fluor aus der Gewichtszunahme des MgO-Röhrchens; die Ergebnisse für F weichen um 0,5% (absolut) vom errechneten Wert ab, es kommen jedoch auch Abweichungen um einige Prozente vor, daher ist die Fluorbestimmung

nur angenähert durchführbar. Das Vorglühen des MgO ist wesentlich; das MgO in der Hülse ist viel seltener zu erneuern als das MgO über der Einwaage oder im Sonderröhrchen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 526—533 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Element-organische Verbindungen, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

A. v. Wilpert

Bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Verbindungen, die Alkali und Erdalkali enthalten, läßt sich, wie E. Kissa[1] mitteilt, anstelle von Vanadium(V)-oxyd, Kaliumdichromat, Natriumhydrogensulfat bzw. Kaliumpersulfat vorteilhaft Wolframtrioxyd verwenden, welches bei 800—900° C Alkalicarbonat zersetzt, bei 1473° C schmilzt und bis 1750° C nicht sublimiert. Das Verbrennungsrohr wird nicht wie bei den ersterwähnten Verbindungen angegriffen. Außerdem ist WO_3 weniger hygroskopisch als Vanadium(V)-oxyd. Zur Verbrennung wird die Substanz im Platinschiffchen mit der 6—8fachen Menge Wolframtrioxyd überschichtet.

[1] Microchemic. J. **1**, 203—207 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). G. Kainz

Über die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Borverbindungen berichten P. Arthur, R. Annino und W. P. Donahoo[1]. Da organische Borverbindungen nach den konventionellen Methoden unrichtige Resultate ergeben, schlagen die Verff. vor, die Probe auf 1000—1100° C zu erhitzen und bei den Amin-Bortrifluorid-Verbindungen ein Rohr von 90 cm Länge zu verwenden, bei dem abwechselnd Schichten von Kupferoxyd und Platinasbest aufeinanderfolgen. Am Rohrende folgen die üblichen Füllungen von Silberdrahtnetz und PbO_2, um Halogene und Stickoxyde zurückzuhalten. Da die konventionelle Dumas-Bestimmung bei Borverbindungen um 10% zu hohe Resultate liefert, so wird auch hier ein längeres Rohr mit zwei permanenten Füllungen empfohlen. — *Apparatur.* Für stickstofffreie Verbindungen wird ein Verbrennungsrohr von 60 cm, für N-haltige Verbindungen ein Rohr von 90 cm Länge benutzt. Der gefüllte Teil des Quarzrohres wird auf 725° C, der Teil mit dem Platinschiffchen auf 1000—1100° C erhitzt. — *Arbeitsweise.* Nach 24stündigem Ausglühen im Sauerstoffstrom und einigen Verbrennungen von ungewogener Benzoesäure wird die Probe eingeführt, der bewegliche Brenner 5 min stehen gelassen und dann binnen 15 min zum Langbrenner vorgerückt. Nach 10 min Ausglühen wird noch 20 min gespült. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes soll 5 ml/min betragen. Anschließend werden die Absorptionsgefäße mit 50 ml Luft ausgespült und gewogen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1852—1854 (1957). Univ. Stillwater, Okla. G. Kainz

Zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen empfehlen K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker und M. M. Tuckerman[1] die von W. Schöniger[2] zur Mikrobestimmung von Halogenen und Schwefel angegebene Methode. Durch Verbrennung der Probe in einer Sauerstoffatmosphäre wird der Gesamtphosphor in Orthophosphat übergeführt, das anschließend entweder maßanalytisch oder colorimetrisch bestimmt werden kann. — *Arbeitsweise.* A: Die Probe mit einem Phosphorgehalt von etwa 1 mg wird auf einem etwa 2,5 cm^2 großen Stück Filterpapier (Whatman Nr. 54) eingewogen und wie üblich verbrannt. Als Verbrennungskammer dient ein 300 ml-Erlenmeyerkolben, der zur Absorption von Phosphorpentoxyd mit 5 ml Salpetersäure (1 : 2) beschickt wird. Nachdem die Verbrennung beendet ist, wird der Kolben kräftig geschüttelt. Anschließend erhitzt man die Lösung kurz zum Sieden, spült dann mit möglichst wenig dest. Wasser quantitativ in einen 100 ml-Becher und fällt das Phosphat wie üblich als Magnesium-

ammoniumphosphat. Man läßt den Niederschlag 2—4 Std in der Kälte absitzen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht sorgfältig mit 5%iger Ammoniaklösung nach (das Volumen von Filtrat und Waschlösung soll etwa 125 ml betragen), löst dann den Niederschlag in 1 ml 1 n Salzsäure, versetzt die Lösung mit 10,00 ml eingestellter 0,01 n ÄDTA-Lösung und 2 ml 3 n Ammoniaklösung, gibt etwa 100 mg Indicatorgemisch (1 g Eriochromschwarz T + 999 g NaCl) zu und titriert die erhaltene Lösung mit 0,01 n $MgCl_2$-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators nach Rot. Ein Indicatorblindwert (0,03 ml 0,01 n $MgCl_2$-Lösung) wird abgezogen. — B: Die Probe mit einem Phosphorgehalt von etwa 0,2 mg wird wie beschrieben verbrannt. Anschließend schüttelt man den Kolben, kocht auf und spült die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Ein aliquoter Teil (2 ml) davon wird in einem 10 ml-Meßkolben mit 5 ml Wasser verdünnt, mit 2 ml Reagenslösung versetzt (man mischt gleiche Volumen 2,5%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung mit einer 1%igen Lösung von basischem Wismutcarbonat in 7 n Schwefelsäure und versetzt unmittelbar vor Gebrauch 100 ml dieser Lösung mit 10 g Ascorbinsäure) und zur Marke aufgefüllt. Man läßt das Reaktionsgemisch 5 min stehen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farblösung bei 660 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der maßanalytischen Halbmikrobestimmung etwa 0,5%, die der colorimetrischen Mikrobestimmung etwa 2%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 152—154 (1958). Sterling-Winthrop Inst., Rensselaer N.Y. (USA). — [2] Mikrochim. Acta **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). K. Machner

Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen. Die von M. Večeřa und D. Šnobl[1] beschriebene, einfache und allgemein anwendbare Schnellmethode beruht auf der Verbrennung der Substanz in einem mit porösen Quarzeinlagen versehenen Quarzrohr[2] bei einer Temperatur von 700—750° C im Sauerstoffstrom, der Umsetzung der Schwefeloxyde mit Silberwolle in einer abnehmbaren Absorptionsvorlage (es wird empfohlen, bei der Analyse halogenhaltiger Substanzen nur für diesen Zweck bestimmte Absorptionsröhrchen zu verwenden und die Silberfüllung nach jeweils 10 Analysen zu erneuern), die auf eine Temperatur von 450° C geheizt wird, der Extraktion des Silbersulfats mit Wasser und einer maßanalytischen Silberionenbestimmung mit potentiometrischer oder visueller Indikation[2]. Als optimale Analysebedingungen für die quantitative Absorption der Schwefeloxyde werden genannt: eine Temperatur von 450° C; eine Silberoberfläche von 2,3 dm^2 (für eine maximale Schwefelmenge von 2 mg), die man mit etwa 6 g Silbernetz mit einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm realisieren kann (praktisch handelt es sich um eine 70—80 mm lange Schicht aus Silberwolle); eine Verbrennungszeit von 10—20 min bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 10—20 ml/min. — Zur Extraktion des Silbersulfats wird das Absorptionsröhrchen mit heißem Wasser gefüllt, verschlossen und dann 1 min stehengelassen. Anschließend läßt man das Wasser ab und wiederholt den Extraktionsvorgang noch einige Male. [Man erreicht ein rasches Extrahieren durch 40 ml Wasser binnen 10 min. Bei Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes (0,005%) genügen bereits 20 ml Wasser.] Danach erfolgt die maßanalytische Bestimmung der Silberionen nach bewährten Verfahren. Um die Methode auch für organische Stoffe, die Ba, Pb, Mg oder Ag enthalten, sowie zur Schwefelbestimmung in anorganischen Substanzen anwenden zu können, muß die Verbrennung der Probe bei 1200—1300° C in Gegenwart von Vanadiumpentoxyd durchgeführt werden. — *Zur Bestimmung kleiner Schwefelmengen* (0,005—8% bei Einwaagen von 0,15—25 mg) in organischem und anorganischem Material wird eine colorimetrische Methode empfohlen. Die Probe

wird mit metallischem Kalium aufgeschlossen. Dadurch wird der Gesamtschwefel in Alkalisulfid überführt, das nach Ansäuern Schwefelwasserstoff frei gibt, der in einem Wasserstoffstrom ausgetrieben und mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin zur Reaktion gebracht wird (es entsteht Methylenblau). Die Analysendauer beträgt etwa 30 min.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 28—40. Mikroanalyt. Lab., VÚOS, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Večeřa, M.: Chem. Listy **50**, 308 (1956); vgl. diese Z. **155**, 288 (1957). K. Machner

E. Bladh, K. J. Karrman und O. Andersson[1] haben das *Silberdrahtnetzverfahren* zur Mikrobestimmung des Schwefels überprüft. Die Substanz wird dabei, wie bekannt, in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom bei 800—900° C verbrannt und die entstehenden Schwefeloxyde werden am Silberdrahtnetz bei 500—700° C quantitativ adsorbiert. Man bestimmt entweder die Gewichtszunahme des Silbernetzes oder extrahiert das entstandene Silbersulfat mit Wasser und bestimmt es anschließend maßanalytisch. Das Verfahren ist mit einem systematischen Fehler behaftet, so daß die Resultate bei 1 mg Schwefel stark streuen, bei 0,1 mg S unbrauchbar werden. Die Prüfung zeigt, daß beim Erhitzen von Silberdrahtnetz allein unter den Bedingungen der Analyse, gleichgültig, ob im Sauerstoff-, Stickstoffstrom oder im Vakuum erhitzt wird, extrahierbare Silberionen entstehen, die einen merklichen Plusfehler bei der Analyse bedingen. Mit Hilfe von ^{35}S zeigen Verff. andererseits, daß bei Einwaagen, die etwa 1 mg Schwefel entsprechen, zwei Extraktionen mit je 12 ml Wasser 99,3—99,5% des entstandenen Silbersulfates, also etwas zu wenig, wiederfinden lassen. Die von den Verff. empfohlene *Arbeitsweise* ist so gewählt, daß sich die positiven und negativen Fehler fast aufheben. Ein Silberdrahtnetzzylinder (Länge etwa 45 mm, Durchmesser etwa 10 mm) von etwa 3 g Gewicht, der unten mit 2 runden Silbernetzen abgeschlossen ist, wird mit einem Platindraht umwickelt, um einen direkten Kontakt der Rolle mit dem Quarzrohr zu verhindern. Vor jeder Analyse muß das Silbernetz sorgfältig gereinigt werden, indem man es 3—4 min bei 40—50° C mit 0,1 n Kaliumcyanid-Sodalösung behandelt, dann mit dest. Wasser spült, einige Minuten mit Methylalkohol erhitzt und mit dest. Wasser nachwäscht. Nach der Verbrennung der Probe (30 min) wird das ionisierte Silber 2 mal mit je 12 ml Wasser extrahiert und in den vereinigten Extrakten potentiometrisch mit 0,01 n Kaliumjodidlösung titriert. Zur Extraktion verwendet man die in Abb. 1 gezeigte Apparatur (Extraktionstemperatur 60—70° C, Extraktionsdauer 2 mal je 10 min). Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

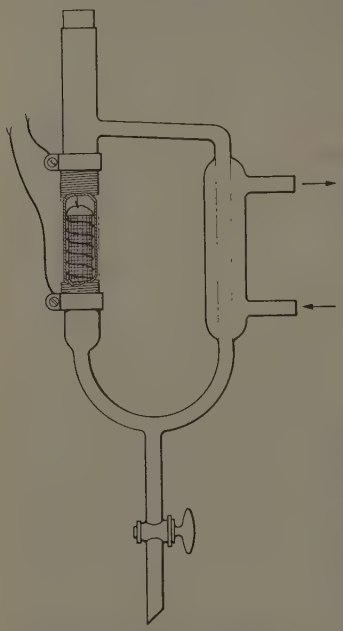


Abb. 1. Apparatur zur Extraktion von Silbersulfat nach Bladh u. Mitarb.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 60—67. Univ. Lund (Schweden). K. Machner

Über neue Arbeitsweisen zur Bestimmung von Schwefel berichtet E. Hintzsche[1] nach einem kurzen Überblick über zahlreiche einschlägige Veröffentlichungen (83 Literaturhinweise). — *Zum Aufschluß* der Proben für Schwefelbestimmungen wird die vom Verf. bereits früher zur Halogenbestimmung angegebene Methode[2] (Aufschluß im Sauerstoffstrom) empfohlen. Bei der Analogie des Aufschlusses ergibt sich für die *Bestimmung hoher Schwefelgehalte in organischen Substanzen*, daß alle Chlor- und Schwefelanalysen mit Einwaagen von 5—20 mg mit der gleichen Arbeitsapparatur und nach der gleichen früher gegebenen Vorschrift[2] erledigt werden können. Bei Mikroeinwaagen erfolgt dabei die Vergasung der Substanz in 2 min. Etwaige Crackrückstände werden durch weiteres Glühen von 3 min in der Glühofenzone (800° C) beseitigt. — Zur Bestimmung von *Spurenschwefel* werden für Einwaagen von 100—500 mg bzw. für 1—2 ml pipettierte Mengen 2 Größen einseitig geschlossener Quarzrohre verwendet (Länge 40 mm, äußerer ⌀ 8 mm und Länge 100 mm, äußerer ⌀ 12 mm). Die Probe (fest oder flüssig) wird in dem Quarzrohr mit grobem Quarzpulver versetzt, damit abgedeckt und dann das Quarzrohr locker mit Quarzwolle verschlossen. Anschließend erfolgt die partielle Verbrennung in der Arbeitsapparatur. Es ist gleichgültig, ob es sich dabei um eine Chlor- oder Schwefelbestimmung handelt, da meist beide Elemente gleichzeitig bestimmt werden. — *Zum Aufschluß anorganischer Schwefelverbindungen* wird eine etwas abgeänderte Arbeitsapparatur verwendet. Die Einwaage wird in einem Pyrolanschiffchen, wie es bei der C/S-Bestimmung in Stahl üblich ist, mit einem Aufschlußgemisch aus CuO + Quarzmehl + Tricalciumphosphat im Verhältnis 4:2:1 versetzt (die Zugabemenge der Aufschlußmischung beträgt bis zu 20 mg Probe 200 mg, bei 1 g Probe dagegen 1000 mg). Die Aufschlußzeit ist mit 10 min angegeben, gleichgültig ob eine Mikro- oder Makroeinwaage vorliegt. Wie bei allen anderen Schwefelanalysen wird 5%ige Wasserstoffperoxydlösung (mit 5% Alkohol versetzt) und Mischindicator in der Vorlage benutzt. Der Sauerstoffstrom wird bei rein anorganischen Proben auf 15 l/Std eingestellt; bei gemischten Substanzen wird er bei Bedarf erhöht. Mit dem beschriebenen Verfahren sind folgende Stoffe mit gutem Erfolg analysiert worden: *feste Brennstoffe mit Aschegehalt wie Rohbraunkohle, Anthrazit, Brikettsorten, Koksproben*; *Ruß*; *Aktivkohle*; *Reinsulfone*; *Waschmittel*; *Produktionsrückstände, metallorganische Verbindungen*; *Kontakte mit organischen Verunreinigungen*; *medizinisches Untersuchungsmaterial*; *Pflanzenteile*; *Kalkarten*; *Glassorten*; *Zemente*; *Gesteine* und *Erze*.

[1] Chem. Techn. **9**, 721—724 (1957). VEB Chem. Werke Buna, Schkopau. — [2] Hintzsche, E.: Chem. Techn. **9**, 355 (1957); vgl. diese Z. **160**, 305 (1958).

K. Machner

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. D. Hummel: *Kunststoff-, Lack- und Gummianalyse, chemische und infrarotspektroskopische Methoden.* 2 Bände, Textband, 409 Seiten mit 20 Abbildungen und 30 Tafeln; Tafelband, 183 Seiten mit 549 Spektrenbildern. Carl Hanser Verlag, München 1958. Ganzleinen zus. 148,— DM.

Ein Buch, das sich nur mit der Analytik technischer makromolekularer Stoffe befaßt, hat für den praktischen Analytiker besonderen Wert. Infolge der außerordentlichen Schwierigkeiten, die dieses Gebiet der technischen Analyse bietet, wird er jeder zusammenfassenden Veröffentlichung dieser Art mit besonderen Erwartungen entgegensehen. Es erscheint daher nötig, bei der Besprechung besonders eingehend die Anlage des Werkes zu zeigen.

Der Textband gliedert sich in sieben Teile. Im ersten Teil wird auf 17 Seiten die Infrarotpräparationstechnik besprochen. Hier werden behandelt: flüssige, lösliche oder niedrig schmelzende Produkte, unlösliche Produkte und das Kompensieren beim Vorliegen von Mischungen. Der Systematik und Dokumentation ist der zweite Teil gewidmet. Im dritten Teil werden physikalische Methoden zur Identifizierung von Makromolekülen besprochen, und zwar licht- und elektronenmikroskopische Verfahren, Röntgenbeugung, spektroskopische Methoden und Trennverfahren. Der vierte Teil befaßt sich mit chemischen Gruppenreaktionen, es werden 16 solcher Gruppenreaktionen für die verschiedensten Stoffe angegeben. Der fünfte und Hauptteil des Textbandes befaßt sich mit den Eigenschaften und der Identifizierung der makromolekularen Stoffe. Hier werden behandelt: Naturharze, Lacköle, modifizierte Öle, Wachse, abgewandelte Harze, Cellulosederivate, Asphalte, Bitumina und Peche, Phenolharze, Polykohlenwasserstoffe, Polyhalogenkohlenwasserstoffe und Polyhalogenkohlenstoffe, Esterharze, polymere Säuren, Ätherharze, stickstoffhaltige Harze, Selbstkondensations-, Mischkondensations- und Polymerisationsprodukte aus Aldehyden und Ketonen polymerer Alkohole, Harze mit Schwefel, halogenhaltige polymere Ester, chlorsulfoniertes Polyäthylen und halborganische Produkte, wie Silicone, Polykieselsäureester und Polytitansäureester. Es folgt der sechste Teil, der sich mit den Weichmachern, verschiedenen Stabilisatoren und Vulkanisationsmitteln befaßt. Im siebenten Teil werden ausgewählte Beispiele technischer Analysen für verschiedene Stoffe gebracht sowie ein Anhang, Literaturverzeichnis und Register. Der Spektralteil bringt Infrarotspektren einer ganzen Reihe makromolekularer Stoffe. Es seien genannt: Harze, Öle, Wachse, Phenolharze, Polykohlenwasserstoffe, Polyhalogenkohlenwasserstoffe, Esterharze, Ätherharze, Selbstkondensationsprodukte, schwefelhaltige Harze, spezielle Halogenharze, Weichmacher, Stabilisatoren, Gummihilfsstoffe, Alkohole, Phenole, Säuren, Anhydride, Monomere und stickstoffhaltige Verbindungen. Die Spektren sind einseitig gedruckt und so verkleinert, daß sie auf DIN A 5-Randlochkarten aufgeklebt werden können. An Stelle des Tafelbandes können die Spektren auch ungebunden zum Preise von DM 58,— bezogen werden.

Wenn das Buch auch verhältnismäßig einseitig die Infrarotmethoden bevorzugt, so finden sich doch eine Fülle von Erfahrungen und Methoden, die auch dem Analytiker, der ohne Infrarotspektrograph auskommen muß, wertvolle Dienste leisten können. Durch die Zusammenfassung der in der Literatur an verschiedenen Stellen veröffentlichten analytischen Methoden wird die Arbeit bei der Durchführung entsprechender Analysen sehr erleichtert. Es handelt sich um ein durchaus empfehlenswertes Werk, das einen ausgezeichneten Überblick über die Methoden zur Analsye der in der Technik gebräuchlichen makromolekularen Stoffe bietet.

W. Schneider

Atmosphärische Luft. *Über die Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in verunreinigter Luft* berichten J. F. Thomas, B. D. Tebbens, M. Mukai und E. N. Sanborn[1]. Der größte Teil der isolierten Verunreinigungen zeigt starke Fluorescenz, die auf die Anwesenheit von *mehrkernigen* aromatischen Kohlenwasserstoffen deutet, die durch unvollständige Verbrennung organischer Substanzen entstanden sind. Eine Analyse der vorliegenden Substanzen ist mit Hilfe der Papierchromatographie, Elektrophorese sowie der UV- und Fluorescenzspektralphotometrie möglich. Bei der Papierchromatographie kann man bereits eine Vortrennung dadurch erzielen, daß man als Lösungsmittel Essigsäure in den Konzentrationen 40%, 60% und 80% nebeneinander anwendet. Die einzelnen Gruppen werden durch zweidimensionale Papierchromatographie und darauf folgende Messung der UV- und Fluorescenz-Spektren direkt auf dem Chromatogramm identifiziert. Zahlreiche

mehrkernige Kohlenwasserstoffe, darunter mehrere cancerogene und weitere unbekannte Substanzen konnten nachgewiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1835—1840 (1957). Sanitary Engng. Res. Lab., Univ. Berkeley, Calif. (USA). H. ZIMMER

E. SAWICKI und R. R. MILLER[1] beschreiben *eine einfache Nachweismethode für Pyren, Benzo-[α]-pyren und andere vielkernige Kohlenwasserstoffe*, die in der *Luft und in Industrieabgasen* vorhanden sein können. Diese Stoffe haben cancerogene Eigenschaften. Zum *Nachweis* verdampft man einen Tropfen der Probelösung, der 5 bis 100 μg von dem Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung enthält in einem 1 ml-Röhrchen zur Trockne und gibt 0,1 ml einer Mischung aus rauchender Salpetersäure (D 1,5) und Essigsäure (1+1) zu. Die Mischung wird im Dampfbad 5 min erhitzt und dann unter Vakuum im Dampfbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 0,5 ml Dimethylformamid gelöst und nach 30 min mit 0,005 ml einer 10%igen wäßrigen Tetraäthylammoniumhydroxydlösung versetzt. *Pyren* und *Benzo-[α]-pyren* geben glänzend dunkelblaue Färbungen (λ_{max} 622 bzw. 627 mμ). Andere Kohlenwasserstoffe (*Fluoren, 9-Fluorenone, 11 H-Benzo-[b]-fluoren, Chrysen, Fluoranthen* usw.) sind durch rote oder violette Färbungen gekennzeichnet, während 15 weitere zur Untersuchung herangezogene Kohlenwasserstoffe nur hell gefärbte Lösungen liefern.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 109—110 (1958). Robert A. Taft Sanit. Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). B. ROSSMANN

Ein potentiometrisches Anzeigegerät zur kontinuierlichen Schwefelwasserstoff- und Cyanwasserstoffbestimmung beschreibt J. P. STRANGE[1]. Die zu untersuchende Gasprobe wird mit der konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 ml/min durch eine alkalische Waschflüssigkeit geleitet, in der H_2S und HCN absorbiert werden. Die Messung in der Lösung erfolgt mit einer Kalomel- und einer rotierenden Silberelektrode, die außerdem eine schwingende Bewegung ausführt. Die Schwingungsamplitude und die Frequenz sind so zu wählen, daß sie einer Rotation von 1700 U/min entsprechen. Bei der Anwendung der Schwingungselektrode ist das Potential linear abhängig von dem log der Konzentration, so daß zur Eichung des Instrumentes nur zwei Meßwerte festgelegt werden müssen. Der p_H-Wert der Absorptionslösung darf nicht unter 10,5 absinken. Bei der Messung höherer HCN- oder H_2S-Konzentrationen empfiehlt es sich, der Absorptionslösung Natriumcarbonat zuzusetzen. Das Verfahren gestattet, 4 ppb (Teile je Milliarde) bis 50 ppm (Teile je Million) Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff mit einer Genauigkeit von ± 10% zu bestimmen. Mischungen beider Gase lassen sich nicht eindeutig bestimmen. Störungen treten nur durch SO_2-Gehalte über 120 ppm auf, während geringe Kohlendioxydmengen keinen Einfluß auf die Bestimmung haben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1878—1881 (1957). Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pa. (USA). H. ZIMMER

Wasseruntersuchung. *Eine Modifikation der Winklerschen Methode zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff* beschreiben V. S. GRIFFITHS und M. I. JACKMAN[1]. Die Titration mit Thiosulfatlösung wird potentiometrisch unter Anwendung einer Platindrahtspirale als Indicatorelektrode und einer Glaselektrode als Bezugselektrode durchgeführt. Die Anwendung dieser Bezugselektrode ist besonders zu empfehlen, wenn die Titration automatisch ausgeführt werden soll. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Wasserprobe wird mit 1 ml 48%iger Mangan(II)-sulfatlösung und 1 ml einer Kaliumhydroxyd-jodid-Lösung (70% KOH und 15% KJ) versetzt und

gut durchgemischt. Nach 2 min wird 1 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und durchgeschüttelt. Aliquote Teile werden entnommen und mit Standard-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung eines Magnetrührers potentiometrisch titriert. Für die automatische Titration wird ein Gerät von V. S. GRIFFITHS und M. I. JACKMAN verwendet, das eine Weiterentwicklung des automatischen Titrators von H. V. MALMSTADT und E. R. FETT[2] ist. Die Methode liefert im untersuchten Bereich von 0,4—4,4 ppm Sauerstoff reproduzierbare und genaue Werte.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 603—605 (1957). Battersea Polytechnic., London (England). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); **27**, 1757 (1955); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955); **152**, 435 (1956). H. ZIMMER

Zur Bestimmung der Härte von trübem und gefärbtem Wasser empfiehlt G. B. PASOVSKAJA[1] die konduktometrische Titration mit 0,1 n ÄDTA-Lösung. Die erzielte Genauigkeit ist zufriedenstellend; die erhaltenen Werte stimmen mit den nach anderen Methoden gefundenen Zahlen gut überein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 523—525 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Turkmen. Med. Inst., Ašchabad. H. WUNDERLICH

P. VALORI und F. SAVOINI[1] behandeln die *flammenphotometrische Analyse von natürlichem Wasser*. Zunächst werden die bekannten Wechselwirkungen der verschiedenen Analysenbestandteile in der Flamme erörtert und es wird über die durch sie verursachten Schwierigkeiten berichtet. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß durch Verdünnen des Analysenmaterials und Zugabe eines spektrochemischen Puffers einwandfreie Eichkurven zu erhalten sind. Der spektrochemische Puffer wird aus gesättigten Lösungen der Chloride von K, Li, Ca, Mg und Sr hergestellt, die in geeigneter Weise verdünnt werden. Selbstverständlich müssen die bekannten zugesetzten Mengen der Pufferlösung bei der Analyse mit eingeeicht werden.

[1] Ricerca sci. **27**, 791—813 (1957). Univ. Rom (Italien). J. VAN CALKER

Zur Bestimmung von metallischen Spurenelementen mittels Spektralanalyse in natürlichen Wässern benützen Z. NAGY und E. N. PÓLYIK[1] die logarithmische Sektortechnik. Je nach der Menge Trockenrückstand werden 25—100 ml Wasser verdampft, vom Rückstand werden je 10 mg mit einigen Tropfen metallfreier Salzsäure und 2 μg Beryllium oder Gold als Bezugselementen vermischt und eingetrocknet. Die Substanz wird dann in die konische Vertiefung spektralreiner Kohle gebracht und im Wechselstrombogen verdampft. Durch Anwendung der Sektormethode kann im Spektrogramm aus der Länge der gespitzten Spektrallinien mit Hilfe von Eichlinien die Menge der Metalle annähernd bestimmt werden. Dieses Verfahren ist bei Wässern mit höchstens 500—800 mg Trockensubstanz unmittelbar zu verwenden, wenn die Menge der Alkalien 10—20% der Trockensubstanz nicht überschreitet. Die Grenzkonzentration ist 0,0005—0,001% der Trockensubstanz. Bei höherem Salzgehalt führt eine Anreicherung der Metalle mit Dithizon und 8-Hydroxychinolin zum Ziel. Nach durchgeführter Extraktion verdunstet man das Chloroform, zerstört die organische Substanz im Rückstand mit Überchlorsäure, überführt die Metalle mit Salzsäure in die Chloride und bringt sie nach Zugabe von Kaliumchlorid auf die Elektrode. Da während der langen Brenndauer des Lichtbogens die Klemmen der Elektrodenhalter sehr heiß werden, verwendeten Verff. Klemmen aus Messing mit Kühlrippen. Die Auswertung mittels Eichkurven ermöglicht den Nachweis und die halbquantitative Bestimmung von 0,8—100 μg Metall je Liter.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 297—302 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn). J. PLANK

Für die Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickeloxyd benutzt E. KREJCAR[1] die Einwirkung von Eisen(III)-salz bei 60—70° C und Titration der äquivalent gebildeten Eisen(II)-ionen mit Dichromatlösung gegen Diphenylamin als Indicator. Man überschichtet 0,05 g der Nickelprobe in einem Meßkolben mit 50 ml einer Lösung von 60 g Eisen(III)-ammoniumsulfat in 1 l 0,001 n Schwefelsäure, erwärmt auf 60° C und rührt mit einströmendem Stickstoff (1 l/min). Nach 60—120 min ist alles metallische Nickel gelöst. Man füllt den Kolben zur Marke auf und titriert sofort einen aliquoten Teil. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung $\cong$ 2,93 mg Ni. Auf diese Weise wurde das Nickel auf Trägermassen (z. B. Hyflo Super Cel) in Hydrierkatalysatoren bestimmt. Da die letzteren mit Fettstoff vermischt sind, wurde dem Reaktionsgemisch noch Xylol zugefügt. Der Nickelgehalt wurde je nach Art der Herstellung und des Alters des Katalysators zu 40—60% gefunden. Der Relativfehler betrug durchschnittlich $\pm$ 0,5—1%.

[1] Chem. Listy **51**, 2137 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst f. Öle u. Fette, Prag (ČSR). H. FREYTAG

Über ein emissionsspektrographisches Verfahren zur Bestimmung von Strontium in Silicatmaterialien berichten K. K. TUREKIAN, P. W. GAST und J. L. KULP[1]. Die Untersuchung, die besonders für geochemische Fragestellungen interessant ist, wird durch die störenden Wechselwirkungen der Analysenbestandteile im Lichtbogen erschwert. Es gelingt den Verff., diese Störungen dadurch im wesentlichen zu umgehen, daß dem Analysenmaterial fein pulverisiertes strontiumfreies Calciumcarbonat als spektrochemischer Puffer zugesetzt wird. Es ist allerdings auffällig, daß die Verff. die naturgemäß gegen Selbstabsorption besonders anfällige Grundlinie des Sr-Bogenspektrums Sr I 4607 Å als Analysenlinie verwenden. Die Anregung erfolgt bei 16,5 A aus der ausgebohrten Anode. Die Spaltweite des Jarrell-Ash-Ebert-3,4 m Gitter-Spektrographen beträgt 30 μ. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven. Die Standardabweichung wird zu 7—12% angegeben.

[1] Spectrochim. Acta **9**, 40—46 (1957). Columbia Univ. Palisades, N. Y. (USA). J. VAN CALKER

Wie die vorstehend referierte Arbeit, so behandelt auch eine Untersuchung von B. TUCHOLKA-SZMEJA[1] *über eine spektrographische Methode zur Bestimmung von Strontium in Mineralien* die bekannten Störungen der spektralanalytischen Bestimmung von Strontium durch die Analysenbestandteile, ohne zur Aufklärung der Effekte beizutragen. Verf. verwendet zur Anregung der Lösung, aus der vorher alle Fremdbestandteile außer den Erdalkalien chemisch abgetrennt worden sind, eine Acetylen-Luftflamme. Die Bestimmung des Sr erfolgt mit der Linie 4607 Å.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4, 255—262 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Anorg. Inst., Gliwice (Polen). J. VAN CALKER

Zur Bestimmung der Aktivität von Aluminiumsilicat-Katalysatoren kann nach R. L. STONE und H. F. RASE[1] die Differential-Thermoanalyse vorteilhaft herangezogen werden. Die Wärmetönung der Chemoadsorption des aktiven Materials wird unter gleichen Bedingungen gegen ein inertes Material von sonst gleicher physikalischer Beschaffenheit mit Thermoelementen gemessen und die Differenz mit einem Schreiber registriert. Diese Wärmetönung ist ein direktes Maß der Aktivität des Katalysators. — *Ausführung.* Beide Proben befinden sich in einem Ofen, der auf etwa 165° C erwärmt ist. Zunächst schickt man durch beide Proben Stickstoff, anschließend das Testgas; die Verfasser benutzten Piperidin oder Wasserdampf. Ammoniak ist nicht geeignet. Nach etwa 4—5 sec zeigt der Schreiber maximalen Ausschlag und fällt dann langsam wieder auf Null zurück. Dann wird zum Ausspülen wieder Stickstoff durchgeleitet und der beobachtete kleine Ausschlag (Desorptionssäure) von dem maximalen Ausschlag abgezogen. Nach Eichung

mit bekannten Proben kann die Aktivität der unbekannten Probe direkt am Schreiber (in cm) abgelesen werden. Das Verfahren eignet sich auch besonders zur Prüfung von Katalysatorgiften. Die Arbeit enthält eine schematische Darstellung der gesamten Apparatur und drei Tabellen mit Versuchsergebnissen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1273—1277 (1957). Univ. Austin, Tex. (USA).
H. Specker

Über vergleichende Untersuchungen von fünf Bestimmungsmethoden für Aluminium in Aluminiumsilicaten berichten I. A. Voinovitch und J. Debras[1]. Verglichen werden die klassische Fällung mit Ammoniak, die Benzoatmethode, die Fällung mit Oxin mit nachfolgender Bromattitration, die spektrochemische Bestimmung und die photometrische Bestimmung mit Ferron (7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure). Die klassische Methode ist sehr einfach, aber mit einem systematischen Fehler behaftet, die Benzoatmethode und die Oxinfällung ergeben die geringsten Streuungen, die Oxinfällung ist aber erheblich schneller durchzuführen. Die physikalischen Verfahren sind in der Genauigkeit etwa gleichwertig. Von allen untersuchten Bestimmungsmethoden verdient für die Zukunft die spektrochemische Bestimmung besondere Aufmerksamkeit, da sie schnell und direkt durchgeführt werden kann. Neben mehreren Tabellen enthält die Arbeit ausführliche Angaben über die einzelnen Verfahren, Fehlerquellen und Zeitbedarf der Analysen.

[1] Chim. analytique **39**, 418—428 (1957). Lab. chim. Soc. Franc. Céramique, Paris (Frankreich). H. Specker

Zur papierchromatographischen Bestimmung von Germanium neben Al, Pb, As, Zn, Cd, Sn und Fe in Flotationskonzentraten (25— 1% Ge) gibt A. M. Ghe[1] folgende *Vorschrift* an: 0,05 g der Probe werden in der Kälte mit 5 ml Salzsäure (1:1) versetzt, etwas erwärmt, dann mit je 1 ml Salzsäure (1:1) und konz. Salpetersäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 50° C steigen soll und nach Abklingen der Reaktion mit 1 ml konz. Salpetersäure noch 10—15 min der Reaktion überlassen, ohne daß die Temperatur über 50° C steigt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure (1:1) auf 10 ml aufgefüllt. 0,1 ml dieser Lösung werden auf dem Rundfilter (Whatman Nr. 1) zentral aufgebracht und nach G. Venturello und A. M. Ghe[2] am besten mit Acetylaceton-n-Butanol-konz. Salzsäure (44:44:12) chromatographiert. [Collidin-Salpetersäure (0,4 n) oder Äthylacetat-n-Butanol-Salzsäure haben sich als Gemische zum Entwickeln nicht so gut bewährt.] Durch Besprühen einzelner Sektoren des getrockneten Chromatogramms wird identifiziert. Mit Hämatoxylin werden Pb, As, Zn, Sn, Fe, Al, mit Phenyltrihydroxyfluoron auch Fe, As, Sn, mit Dithizon Zn und Pb und mit Morin Al und Fe erkennbar, Fe allein wird mit Ferrocyanid gefärbt. Für As wird mit H_2S (sauer), für Pb, Cd und Fe mit H_2S nach Alkalisieren bedämpft. Die Rezepte für die Sprühreagentien sind angegeben. — Bei Entwickeln mit 12% Salzsäure steigen die Wanderweiten in der Reihe Al < Pb < Ge < As < Zn < Cd < Sn < Fe. Bei 18% Salzsäure werden zwar Sn—Fe und Zn—Cd besser getrennt, doch sind dann die Unterschiede der Wanderweiten im allgemeinen geringer.

[1] Ann. Chimica **47**, 1005—1012 (1957). Univ. Bologna (Italien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 268 (1952); vgl. diese Z. **141**, 132 (1954). K. Cruse

Nitrate in Erdalkalicarbonatgemischen, die in der Elektronik als kathodische Überzüge Verwendung finden, können nach R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla[1] UV-spektralphotometrisch bestimmt werden. Das Beersche Gesetz ist

bei 203, 210 und 220 mμ erfüllt. Aus praktischen Gründen und um das Bestimmungsverfahren auf die handelsüblichen Geräte zu übertragen, werden die Messungen bei 220 mμ durchgeführt. — Zur Analyse werden nicht mehr als 1 g Substanz in einem 100 ml-Becherglas mit Wasser überschichtet und durch tropfenweisen Zusatz von Perchlorsäure gerade gelöst. Dann gibt man 5 ml 70%ige Perchlorsäure hinzu, überführt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke mit Wasser auf. Die Extinktion wird in 1 cm-Quarzküvetten bei 220 mμ (Beckman DU) gegen eine Blindprobe oder Standardlösung gemessen. Von den Kationen stören besonders Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mo^{6+}, Cr^{6+}, V^{5+}, Ti^{4+}, weniger Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}; von den Anionen stören J^-, SCN^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, CH_3COO^-, ClO_3^- und Br^-. Die störenden Kationen lassen sich leicht durch einen Kationenaustauscher entfernen, oder man kann durch eine Differenzmethode den störenden Einfluß eliminieren, indem in einem aliquoten Teil der Lösung die Nitrate durch Abrauchen mit Perchlorsäure entfernt werden und diese Lösung dann als Vergleichslösung dient. Die angegebenen Analysenergebnisse sind sehr befriedigend. Die relative Standardabweichung (Varianz) beträgt $\pm 0{,}005\%$; die Brucinmethode ergibt dagegen eine Varianz von $\pm 0{,}010\%$ unter denselben Bedingungen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1795—1797 (1957). Sylvania Electric Prod. Inc., Flushing, N.Y. (USA). H. Specker

Die photometrische Eisenbestimmung in Phosphorsäure und Phosphaten mit Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin in Abhängigkeit von den üblichen Reduktionsmitteln wird von M. Grat-Cabanac[1] kritisch untersucht. In Gegenwart von Phosphorsäure ist die gebräuchliche Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid erst nach 20 Std quantitativ, mit Natriumdithionit dagegen nach 1 Std. Zur Vermeidung der oft beobachteten Schwefelabscheidung muß die Reaktion bei p_H 5—6 durchgeführt werden. Bei höherem p_H-Wert verläuft die Reduktion zu langsam. Gleichzeitige Anwesenheit von Citronensäure verhindert die Ausfällung von Calcium und Aluminium in dem angegebenen p_H-Bereich.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 588—589 (1957). Fac. Sci. Toulouse (Frankreich). H. Specker

Nickelgehalte zwischen 0,33 und 2 mg/ml und Borgehalte zwischen 100 und 500 μg in Vernickelungsbädern können nach D. E. Fornwalt[1] schnell und sicher flammenphotometrisch bestimmt werden. Es werden 250 μl Probenlösung mit 5 ml Methanol versetzt und mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Aus dieser Lösung mißt der Verf. die Intensität der Nickellinie 352,5 mμ und der Boroxydbande bei 518 mμ mit einem Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatzgerät und Multiplier bei einer Spaltbreite von 0,1 mm. Zur Anregung dient eine Knallgasflamme mit einem Sauerstoffdruck von 0,7 atü und einem Wasserstoffdruck von 0,21 atü. Vorausgegangene Untersuchungen haben ergeben, daß der Untergrund unter der Borbande linear mit der Nickelkonzentration ansteigt. Der Verf. hat diese Abhängigkeit in einem Diagramm festgelegt. Bei der Analyse wird daher zunächst der Nickelgehalt bestimmt und dann der zu diesem Nickelgehalt zugehörige Untergrund unter der Borbande dem Diagramm entnommen. Von der Borintensität wird der gefundene Wert subtrahiert. Die Zugabe von Methanol zur Probenlösung bewirkt eine Anhebung der Nickelintensität gegenüber reinen wäßrigen Lösungen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 597—603 (1957). Pratt & Whitney Aircraft Div., East Hartford, Conn. (USA). F. Rosendahl

Hochofenschlacke. Nach einer allgemeinen Übersicht über die Möglichkeiten und die Probleme der Flammenphotometrie berichten K. Abresch und W. Dobner[1] *über die flammenphotometrische Calcium- und Magnesiumbestimmung in Hochofenschlacken. — Arbeitsvorschrift.* 500 mg feingepulverte Hochofenschlacke werden mit etwa 20 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 10 ml Salzsäure (1,19) versetzt und in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 10 ml abpipettiert und mit 10 ml einer Strontiumchloridlösung (600 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$/5 l H_2O) als spektrochemischem Puffer gemischt. Von dieser Lösung wird mit einem Beckman DU-Spektralphotometer oder auch teilweise mit einem Eppendorf-Flammenphotometer eine Calciumbestimmung bei der Wellenlänge 554 mμ und eine Magnesiumanalyse bei 285,2 mμ gemacht. Die Anregung erfolgt in einer Knallgasflamme (0,7 atü O_2-Druck, 0,42 atü H_2-Druck). Die zu bestimmenden Gehalte liegen zwischen 35 und 45% CaO und 4—8% MgO. Da die in der Schlacke enthaltene Kieselsäure trotz des Puffers die Calciumanalyse stört, muß entweder am Calciumgehalt eine Korrektur angebracht werden, oder die Kieselsäure vor der Analyse abgetrennt werden. Dazu werden 500 mg Probeneinwaage wie beschrieben gelöst, zur Trockne eingedampft und auf 135° C erhitzt. Der Rückstand wird in 10 ml Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt und die Kieselsäure abfiltriert. 10 ml dieser Lösung werden dann wieder mit 10 ml der Strontiumpufferlösung vermischt und analysiert. — In der Arbeit sind noch Hinweise für den Routinebetrieb gegeben, wie durch geeignete Probenvorbereitung und Auswertung die Analysendauer beträchtlich verkürzt werden kann.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 25—34 (1958). August Thyssen-Hütte AG., Duisburg-Hamborn. F. Rosendahl

A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff[1] geben flammenphotometrische Arbeitsvorschriften zur *Calcium-, Magnesium- und Manganbestimmung* sowie *photometrische Methoden zur Bestimmung von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Mangan und Eisen in Hochofenschlacke* an. Abweichend von dem Vorschlag von K. Abresch und W. Dobner[2] verhindern die Verff. die Störung der flammenphotometrischen *Calciumbestimmung* durch Kieselsäure durch einen Zusatz von 10 g/l Natriumtetraborat zu der dort benutzten Strontiumchloridpufferlösung. Außerdem messen sie wegen des vorhandenen Bariumgehaltes die Calciumintensität nicht bei 554 mμ, sondern bei 422,7 mμ. Zur *Magnesiumbestimmung* dient die Messung der Intensität des Bandenkopfes bei 371 mμ, nachdem man zu 10 ml der wie bei K. Abresch und Dobner hergestellten Probenlösung 10 ml einer je 0,2 g/l Aluminium- und Titanmetall enthaltenden salzsauren Lösung gegeben hat. Die Strontiumpufferlösung entfällt. Zur Mangananalyse wird die Intensität der Linie 403,4 mμ aus reinen Probenlösungen gemessen. Die Eichung erstreckt sich über einen Bereich von 0—5% Mn. — Zur photometrischen Analyse von *Kieselsäure, Aluminiumoxyd* und *Mangan* stellt man eine Ausgangslösung her durch Lösen von 0,1 g Hochofenschlacke mit 75 ml Salpetersäure (1+9). Die Lösung wird 1 min auf Siedetemperatur gehalten und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Zur *Bestimmung der löslichen Kieselsäure* werden zu 10 ml dieser Ausgangslösung 5 ml Ammoniummolybdatlösung (120 g Ammoniummolybdat/l Wasser) und nach 4 min 10 ml Schwefelsäure (1+3) zugegeben. Danach wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion wird innerhalb 15 min in 5 cm-Küvetten gegen Wasser als Vergleichslösung gemessen (Filter Hg 436). — Zur *Aluminiumbestimmung* werden 20 ml der Ausgangslösung auf 100 ml verdünnt und 20 ml der verdünnten Lösung mit 5 ml Eriochromcyaninlösung (5 g Eriochromcyanin/l Wasser) versetzt. Unter dauerndem Umschwenken wird tropfenweise eine Natriumhydroxydlösung (250 g Natriumhydroxyd/l) bis zum Farbumschlag nach Blauviolett zugegeben. Danach wird ebenfalls tropfenweise 1 n Essigsäure bis zum

Farbumschlag über Gelb nach Rotviolett zugetropft. Hierauf gibt man sofort 10 ml Pufferlösung p_H 6 (278 g Ammoniumacetat + 109 g Natriumacetat im Liter) zu und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. In derselben Weise wird eine Blindprobe behandelt, gegen die die Probenlösung nach 15 min in einer 1 cm-Küvette gemessen wird (Filter Hg 546). — Um den *Mangangehalt* zu bestimmen, werden 50 ml der Ausgangslösung mit 10 ml Silbernitratlösung (8,5 g Silbernitrat/l Salpetersäure [D 1,2]) und 2 ml Ammoniumperoxydisulfatlösung (500 g Ammoniumperoxydisulfat/l) versetzt, erwärmt und 3 min auf 95° C gehalten. Die Lösung wird nach dem Abkühlen auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion in 2 cm-Küvetten gegen Wasser gemessen (Filter Hg 546). — Für die *Eisenbestimmung* schlämmt man 100 mg Schlacke in 5 ml Wasser auf, gibt eine Spatelspitze Kaliumchlorat zu, löst mit 20 ml Salzsäure (D 1,12) in der Wärme und hält zur Vertreibung des Chlors 2 min auf Siedetemperatur. Abgeschiedene Kieselsäure wird nach dem Auffüllen auf 100 ml abfiltriert. 10 ml des Filtrats werden mit 10 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung, 30 ml Pufferlösung p_H 3,7 (120 g Natriumacetat + 300 ml Eisessig im Liter) und 10 ml 0,2%iger o-Phenanthrolinhydrochloridlösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion wird in 3 cm-Küvetten gegen eine Blindprobe gemessen (Filter Hg 436). — Die Verff. arbeiten mit einem Elko II (Hg-Lampe). Die photometrischen Eichlösungen werden aus reinen Silicat-, Aluminium-, Mangan- bzw. Eisenlösungen hergestellt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 35—39 (1958). Niederrhein. Hütte AG., Duisburg. — [2] Vgl. das vorstehende Referat. F. Rosendahl

Über die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes fester Brennstoffe berichten W. Lange und P. Mohrhauer[1]. Verff. weisen darauf hin, daß die zur Bestimmung des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe festgelegten Analysenverfahren das Ergebnis nationaler und internationaler Gemeinschaftsarbeit sind. Bei der Festlegung der Verfahren ist von der „Verfahrenskontrolle" weitgehend Gebrauch gemacht worden. Um die Exaktheit der beiden genormten Verfahren, des Verbrennungsverfahrens nach Seuthe und des Aufschlußverfahrens nach Eschka noch mehr zu sichern, ist zur weiteren Verfahrenskontrolle noch ein drittes Verfahren herangezogen worden, bei welchem der Gesamtschwefelgehalt auf reduktivem Wege[2] ermittelt wird. Bei diesem Verfahren erhitzt man die Probe in einer Stahlbombe mit metallischem Lithium (organische Stoffe werden hierbei unter Bildung von Carbid, Hydrid, Nitrid, Sulfid und Oxyd des Lithiums zersetzt). Schwefel jeglicher Bindungsform liegt nach der Umsetzung restlos als Lithiumsulfid vor (durch die vollständige Bindung nichtmetallischer Elemente an Lithium ist die Möglichkeit gegeben, außer Schwefel auch noch andere Elementarbestandteile, z. B. Stickstoff, auf diesem Wege zu bestimmen). Die erstarrte Schmelze wird mit Phosphorsäure zersetzt und der freiwerdende Schwefelwasserstoff analytisch bestimmt. — Ergebnisse von im brennstoffchemischen Institut der Ruhrkohlenberatung durchgeführten Vergleichsuntersuchungen können einer ausführlich angelegten Zahlentafel der Originalarbeit entnommen werden. Auf Grund dieser Ergebnisse kann an der Zuverlässigkeit der genormten Verfahren kein Zweifel bestehen.

[1] Brennstoff-Chemie **39**, 55—58 (1958). Friedrich Thyssen-Bergbau-AG., Hamborn u. Bergbau-AG., Dortmund. — [2] Radmacher, W., u. P. Mohrhauer: diese Z. **141**, 413 (1954). K. Machner

Aschebestimmung in Heizölen. G. Costantinides u. M. Battera[1] haben 4 verschiedene Methoden zur Aschebestimmung vergleichend untersucht und zwar die direkte Veraschung, die teilweise Sulfatisierung, die totale Sulfatisierung und die nasse Veraschung. Wird die Analyse mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt, dann

ergeben alle 4 Methoden den gleichen Aschengehalt, d. h. Verluste durch mechanisches Fortreißen oder durch Verflüchtigung von Organometallverbindungen entstehen nicht oder sind zu vernachlässigen. Bei einer Glühtemperatur von 550±25°C treten noch keine Verluste durch Verflüchtigung des etwa vorhandenen NaCl ein.

[1] Univ. Studi Trieste Ist. Chim. appl., Nr. 2, 1—30 (1957). Univ. Triest (Italien).
O. Pollak v. Emhofen

Eine Apparatur zur Messung des Salzgehaltes in Böden und Erden. P. Köster und W. Grütz[1] gehen von der bisher üblichen Extraktion des getrockneten Bodens mit der 5fachen Menge an Wasser ab und extrahieren eine mittels Metallzylinder ausgestochene Bodenprobe in natürlicher Struktur und Feuchtigkeit mit jeweils der Menge an Wasser, welche die Poren des Bodens ausfüllen kann. Dadurch wird eine Salzextraktion erreicht, welche dem natürlichen Salzgehalt des Bodenwassers am nächsten kommt. Zum Auffüllen des Wassers und Absaugen des Extraktes wird eine Apparatur benutzt. Diese besteht aus zwei Metalldeckeln, die trichterartig durchbohrt sind, den Probenzylinder oben und unten abdecken und auf einem Glasrohr stecken. Dieses Glasrohr ist durch einen Dreiwegehahn in einer Richtung mit einem Vakuumgefäß und in der anderen Richtung mit einer kommunizierenden Röhre verbunden. Durch die kommunizierende Röhre kann in die Bodenprobe von unten das Wasser zur Extraktion eingeleitet werden. (Luftfreies Wasser benutzen!) Der Extrakt wird nach 3—4 Std der Extraktion in ein Auffanggefäß abgesaugt und kann dort durch eine Leitfähigkeitsmessung auf seinen Salzgehalt untersucht werden. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Leitfähigkeitsmessung bei Auftreten von Nichtelektrolyten (z. B. bei mit Harnstoff abgedüngten gärtnerischen Erden) nicht zu einem brauchbaren Resultat führen kann. Zur Kontrolle ist gegebenenfalls der Verdampfungsrückstand des Extraktes mit heranzuziehen.

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **79**, 14—20 (1957). Lab. Erdbereitung, Hamburg-Blankenese. W. Grütz

Über die Bestimmung von Glutamin und Asparagin in Pflanzensäften berichtet A. Niemann[1]. Da sich Asparaginsäure und Glutaminsäure im Gegensatz zu ihren Amiden sowohl papierchromatographisch[2] als auch papierelektrophoretisch[3,4] gut von anderen Aminosäuren trennen lassen, kann die Amidbestimmung nach einem Verfahren durchgeführt werden, bei dem sich die sonst übliche Ammoniakbestimmung erübrigt. Lösungen, die sowohl Asparaginsäure und Glutaminsäure als auch deren Amide enthalten, werden unter milden Bedingungen hydrolysiert. Die Säuren werden dann in den unbehandelten und in den hydrolysierten Lösungen nach einer der genannten Methoden auf Papier getrennt und quantitativ bestimmt. Aus den Differenzen ergibt sich der Gehalt an Glutamin bzw. Asparagin. — Das Glutamin wird vollständig in Glutaminsäure übergeführt, wenn die Lösungen 2 Std bei 100° C im geschlossenen Rohr mit 1 n Salzsäure (1 : 1) hydrolysiert werden. Soll gleichzeitig Asparagin bestimmt werden, so ist 2 n Salzsäure erforderlich. Die Papierchromatographie erfolgt auf Filterpapier (Schl. & Sch. 2043 b) mit Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1) bzw. mit Phenol (p_H 12), die Elektrophorese unter Verwendung von Acetatpufferlösung (p_H 3,8) als Elektrolyt. Bei beiden Methoden wird mit Ninhydrin gefärbt, mit Kupferreagens stabilisiert und nach Ausschneiden der Flecken und Extraktion mit Methanol die Extinktion bei 510 mμ gemessen.

[1] Naturwissenschaften **45**, 12 (1958). Landwirtschaftl. Forsch.-Anst. Büntehof, Hannover. — [2] McFarren, E. F., K. Brand u. H. R. Rutkowski: Analyt. Chemistry **23**, 1146 (1951). — [3] Grassmann, W., K. Hannig u. M. Plöckl: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **299**, 258 (1955); vgl. diese Z. **152**, 397 (1956). — [4] Schneider, F., E. Reinefeld u. E. Müller: Biochem. Z. **327**, 189 (1955); vgl. diese Z. **152**, 223 (1956). K. Machner

Bestimmung von freiem und gebundenem Inosit in ungekeimter Bohnensaat und Jungpflanzen. A. DARBRE und F. W. NORRIS[1] extrahieren freies Inosit mit 0,04 n Salzsäure bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen wird eine enzymatische Bildung von freiem Inosit unterbunden. Das gebundene Inosit kann durch zugefügte Phytase bei p_H 5,0—5,7 (Optimum für Hafer) frei gemacht werden. Eine 48stündige Hydrolyse mit 1 n Salzsäure im Bombenrohr bei 123° C ergibt etwa dieselben Werte an Gesamtinosit, wie nach einer enzymatischen Behandlung als Höchstmenge gefunden worden ist. Wegen der Enzymaktivität wird die frische, zu untersuchende Pflanzenprobe in einer Mischung von Chloroform und festem Kohlendioxyd eingefroren und in einem Vakuumexsiccator zuerst bei 0° C und nach Eintreten der Gewichtskonstanz bei 61° C über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Inositbestimmung erfolgt mikrobiologisch mit Schizosaccharomyces pombe als Testorganismus nach der von F. W. NORRIS und A. DARBRE[2] modifizierten Methode von B. E. NORTHAM und F. W. NORRIS[3].

[1] Biochemic. J. **66**, 404—407 (1957). Univ. London u. Univ. Birmingham (England). — [2] Biochemic. J. **64**, 441 (1956); Analyst **81**, 394 (1956); vgl. diese Z. **157**, 384 (1957). — [3] J. gen. Microbiol. **7**, 245 (1952). W. GRÜTZ

Die spektrophotometrische Bestimmung von Shikimisäure gründen S. YOSHIDA und M. HASEGAWA[1] auf die Reaktion des Perjodatoxydationsproduktes der Shikimisäure mit Anilin zu einer Schiffschen Base. Die Reaktion eignet sich gleichermaßen für den papierchromatographischen Nachweis der Shikimisäure. Zuckerarten, Aminosäuren und andere organische Säuren in bis zu dreifachem Überschuß stören nicht. In großem Überschuß vorhandene Polyhydroxyverbindungen können durch Ionenaustauscher beseitigt werden. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 ml der neutralen Probenlösung mit 40—200 μg Shikimisäure mit 1 ml frisch bereitetem Perjodatreagens (160,5 mg Natriumperjodat in 25 ml einer Pufferlösung aus gleichen Teilen 1 n Essigsäure und 1 n Natriumacetatlösung [p_H 4,7] gelöst). Man beläßt das Gemisch 15 min bei 30° C (Thermostat), fügt 1 ml Äthylenglykollösung (1 ml in 100 ml Wasser) zu und hält wieder 5 min bei 30° C .Anschließend versetzt man mit 1 ml Anilinlösung (dest. Wasser wird bei 25° C mit frisch dest. Anilin gesättigt; man verwendet die wäßrige Schicht und bereitet vor jeder Anwendung frisch), läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen, gibt unter Rühren 5 ml absoluten Alkohol zu und mißt die Absorption der klaren, roten Lösung bei 510 mμ. — Zur *Bestimmung der Shikimisäure in Pflanzenmaterial* extrahiert man 10 g des zermahlenen Materials zweimal mit 100 ml kochendem Methanol jeweils 1 Std, dann destilliert man das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in 30 ml Wasser, verwirft den unlöslichen Anteil und läßt die wäßrige Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5—1,0 ml/min durch eine Austauschersäule laufen. Diese besteht aus einem Glasrohr von 0,8 cm Durchmesser und ist mit 0,5 g Amberlite IRA-410 gefüllt, das durch Behandlung mit 50 ml 1 n Na_2CO_3-Lösung in die CO_3^{2-}-Form übergeführt und mit dest. Wasser gespült worden ist. Nach dem Durchlaufen der Probelösung wäscht man die Säule mit dest. Wasser, bis der Durchlauf farblos ist und eluiert dann die organischen Säuren mit 30 ml 1 n Ammoniumcarbonatlösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5—1,0 ml/min. Das Eluat engt man auf dem Wasserbad auf 5—6 ml ein und bringt es im Vakuumexsiccator zur Trockne. Die trockene Substanz löst man in 5 ml Wasser und führt die Bestimmung wie oben beschrieben durch. Bei Mengen über 50 μg/ml werden 85—98% der Shikimisäure wiedergefunden. Bei kleineren Gehalten ist der Fehler größer. — Um die *Shikimisäure papierchromatographisch nachzuweisen,* besprüht man das Papier nacheinander mit dem Perjodatreagens und einer 3%igen alkoholischen Anilinlösung. Man

erhält rote Flecken auf hellgelbem Untergrund. Dieses Verfahren ist spezifischer und empfindlicher als die Verwendung von Bromkresolgrün.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **70**, 377—381 (1957). Univ. Tokio und Gov. Forest Exp. Stat., Meguro, Tokio (Japan). A. MÜHRDEL

Die Bestimmung von Rückständen der verschiedenen Dithiocarbaminat-Fungicide verbessert H. L. PEASE[1] durch verschiedene Abänderungen einer früher beschriebenen Methode[2]. Die Reaktionsapparatur wird verkleinert, alle Gummiverbindungen werden durch Glasverbindungen ersetzt und das Absorptionsgefäß sowie die Menge der adsorbierenden Flüssigkeit vergrößert. Bei den Äthylenbisdithiocarbaminaten betrugen die Ausbeuten ursprünglich 20—30%, bei den Dimethyldithiocarbaminaten etwa 60%. In allen Fällen können jetzt Ausbeuten von mindestens 90% erzielt werden. Das Original enthält typische Eichkurven für *Ferbam, Thiram, Ziram, Maneb* und *Zineb*. Chloroform eignet sich beim Abwaschen der Wirkstoffe vom Erntegut nur für Ferbam, Ziram und Thiram. Die schwerlöslichen Stoffe Maneb und Zineb lassen sich unter Verwendung einer 1 n ÄDTA-Lösung ablösen. Es werden zahlreiche Ergebnisse über Rückstandswerte aller genannten Fungicide an vielerlei Erntegut mit den dazugehörigen Wiedergewinnungsausbeuten mitgeteilt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1113—1120 (1957). E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA). — [2] CLARKE, D. G., H. BAUM, E. L. STANLEY u. W. F. HESTER: Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951); vgl. diese Z. **136**, 460 (1952). LOWEN, W. K.: Analyt. Chemistry **23**, 1846 (1951); vgl. diese Z. **136**, 461 (1952). W. FISCHER

Die Anwendung bekannter Nitratnachweise auf die Untersuchung organischer Nitrat- und Nitraminsprengstoffe beschreiben T. M. FINNIE und H. J. YALLOP[1]. Geprüft wurden folgende Nitratreagentien: *Diphenylamin, Diphenylbenzidin, Nitrodiphenylamin* und *Brucin*. Es wurde festgestellt, daß die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure von maßgeblicher Bedeutung ist. Bei H_2SO_4-Konzentrationen über 90% geben alle Verbindungen unbefriedigende Ergebnisse, während bei einer Konzentration von 80% und einer Reaktionsdauer von 5 min die günstigsten Bedingungen vorliegen. Alle Reagentien eignen sich für die Untersuchung der organischen Nitrate bzw. Nitramine. Eine Unterscheidung der Gruppen ist mit diesen Reagentien nicht möglich. Man kann mit Hilfe von Diphenylamin zwischen Cyclo-Trimethylentrinitramin und Cyclo-Tetramethylentetranitramin unterscheiden, da beim ersteren die Reaktion bei Zimmertemperatur sofort eintritt, während die Tetraverbindung erst nach 5 min oder bei Erwärmung reagiert.

[1] Analyst **82**, 653 (1957). Armament Res. a. Developm. Establ., Fort Halstead, Kent (England). H. ZIMMER